GENERAL LIBRARY
UNIV. OF MICH.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Grosslichterfelde, G. BREDIG in Karlsruhe i. B.
E. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Dahlem,
A. HANTZSCH in Leipzig, A. HORSTMANN in Heidelberg, H. C. JONES in Baltimore,
M. LE BLANC in Leipzig, H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe,
W. NERNST in Berlin, A. A. NOYES in Boston, O. PETTERSSON in Stockholm,
L. PFAUNDLER in Graz, Sir W. RAMSAY in London, TH. W. RICHARDS in Cambridge,
R. SCHIFF in Pisa, T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Riga, R. WEGSCHEIDER in Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCII. BAND. 1. HEFT

MIT 29 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1916

Ausgegeben am 28. November 1916.

Preis des Bandes (6 Hefte) M. 22.—.

Z
XIX

Inhalt.

Seite

A. Smits und *A. H. W. Aten*, Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf elektromotorische Gleichgewichte. III. 1

A. Smits, Molekularallotropie und Phasenallotropie in der organischen Chemie. (Mit 4 Figuren im Text) 35

J. Milikan, Die Oxyhaloide der alkalischen Erden. Gleichgewichte in ternären Systemen. I. (Mit 13 Figuren im Text) 59

Emil Baur und *S. Kronmann*, Über die Ionenadsorptionspotentiale. (Mit 7 Figuren im Text) 81

E. Höst Madsen, Reaktionen mit halogensubstituierten Säuren. II. Einwirkung von Natriummethylat auf Monobrombernsteinsäure, α-Bromisobuttersäure, β-Brombuttersäure und α-Brompropionsäure 98

Henry W. Cassel, Die Spaltung von Chlor- und Bromessigsäure in alkoholischer Lösung. (Mit 5 Figuren im Text) 113

Bücherschau.

A. Binz, Die chemische Industrie und der Krieg. Ein Kapitel aus der Weltmachtstellung deutscher Wissenschaft. (Politische Flugschriften, herausgegeben von F. Jäckh.) 29 Seiten 128

F. Henning, Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung. Mit 41 Abbildungen. IX + 297 Seiten 127

E. Jänecke, Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager. Die Wissenschaft. Einzeldarstellungen aus der Naturwissenschaft und der Technik. Band 59. VII + 109 Seiten 127

V. Samter, Physikalische Chemie und Patentrecht. Aus dem Nachlass herausgegeben und eingeleitet von Prof. Dr. H. Grossmann. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. Band XXI. 17 Seiten 128

Verlag von WILHELM ENGELMANN in LEIPZIG

Übungsbeispiele aus der Unorganischen Experimentalchemie

von

Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz

Zweite Auflage

Mit 26 Textfiguren. XII und 238 Seiten gr. 8°. In Leinen geb. M 8.—

Aus den Urteilen über die 1. Auflage:

Zeitschrift für Elektrochemie. Bd. XII. Nr. 50. Das verdienstliche Werk wird sich jedenfalls in allen anorganischen Laboratorien Freunde verschaffen und der Wissenschaft förderlich sein.

Physikalisch-chemisches Centralblatt. IV. Nr. 24. Es ist nun den beiden Brüdern Biltz gelungen, ein durch und durch originelles Werk zu schaffen.... Dem verdienstvollen Werke können wir jedenfalls von Herzen auch im Interesse der anorganischen Forschung eine möglichst große Verbreitung wünschen.

Chemiker-Zeitung. XXXII. Jahrg. Nr. 27. Das Buch stellt eine sehr willkommene Bereicherung der Literatur dar und verdient wärmste Empfehlung.

Zeitschrift für angewandte Chemie. XXI. Jahrg. Heft 11. Mit großer Freude werden die Vorstände unserer Unterrichtslaboratorien das vorliegende Werk begrüßen.

Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf elektromotorische Gleichgewichte. III[1]).

Betrachtungen über Metall- und Elektronenlöslichkeit.

Von

A. Smits und A. H. W. Aten.

(Eingegangen am 25. 7. 16.)

1. Einleitung.

In den vorigen Abhandlungen über diesen Gegenstand ist gezeigt worden, dass die Erscheinung der Polarisation und der Passivität sich in einfacher Weise erklären lässt durch die Anwendung der Theorie der Allotropie auf das elektromotorische Gleichgewicht Metall-Elektrolyt. Nach dieser Theorie ist das Metall komplex, und bei dieser Komplexität können verschiedene Fälle auftreten. Es ist möglich, dass die Komplexität nur darin besteht, dass es sich im Metalle um ein Ionisationsgleichgewicht handelt, wie die Gleichung:

$$M \rightleftarrows M^{\nu\cdot} + \nu\Theta \qquad (1)$$

angibt[2]). Es ist dies also das Gleichgewicht zwischen Metallatomen, Metallionen und Elektronen im festen Metalle, das mit der Ionisation in einem Elektrolyten vergleichbar ist. Nur sind beim Metalle die negativen Teilchen die freien Elektronen anstatt Anionen. Im folgenden wird angenommen, dass die gleichen Gesetze, welche für Ionen gelten, auch auf die Elektronen anwendbar sind. Es können nun aber in einem Metalle mehrere Ionisationsgleichgewichte nebeneinander bestehen. Dies wird u. a. der Fall sein, wenn das Metall Ionen verschiedener Wertigkeit liefert.

Sind diese z. B. $M^{\cdot\cdot}$ und $M^{\cdot\cdot\cdot}$, so werden die Gleichgewichte:

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta \quad \text{und} \quad M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta \qquad (2)$$

existieren.

Auch ist auf die Möglichkeit hingewiesen worden, dass ein Metall verschiedene Ionen enthält, welche zwar die gleiche Elektrizitätsmenge pro Atom enthalten, jedoch eine verschiedene Grösse haben. In diesem Falle ist der Zustand des Metalles noch etwas komplizierter, wie das hier folgende Beispiel angibt:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 743 (1914); **90**, 723 (1915).

[2]) Auch dieses ist ein innerliches Gleichgewicht, denn ein innerliches Gleichgewicht ist ein Gleichgewicht in einer unären Phase.

$$\left.\begin{aligned} M &\rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta, \\ M_2 &\rightleftarrows M_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\Theta, \\ M_2 &\rightleftarrows 2M. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Ehe wir zu einer näheren Betrachtung der Polarisation und Passivität schreiten, wollen wir zeigen, zu welchen Ansichten die Annahme eines Ionisationsgleichgewichtes im Metalle führt.

2. Einführung des Begriffs „Löslichkeitsprodukt eines Metalles".

Die im folgenden entwickelten Anschauungen stützen sich auf die Annahme, dass beim Zusammenbringen eines Metalles mit einem Elektrolyten nicht nur die Metallionen, sondern auch die Elektronen in den Elektrolyten übergehen können, und dass auch auf die Elektronen im Elektrolyten die Gesetze der verdünnten Lösungen anwendbar sind. Die Menge freier Elektronen, welche in einem Elektrolyten vorhanden sind, kann nur klein sein, denn, wenn die Leitfähigkeit eines Elektrolyten für einen messbaren Teil durch Elektronen verursacht wurde, so würde das Faradaysche Gesetz seine Gültigkeit verlieren. Spätere Rechnungen werden denn auch zeigen, dass die Menge Elektronen in wässerigen Lösungen tatsächlich so klein ist, dass dieselben nicht merkbar zur Stromleitung beitragen.

Betrachten wir nun den einfachsten Fall, nämlich denjenigen eines Metalles, in welchem allein das Gleichgewicht $M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta$ existiert.

Bringt man dieses Metall ins Wasser, so wird ein Teil der Metallatome, Ionen und Elektronen in Lösung gehen, es wird sich also ein heterogenes Gleichgewicht und auch ein Ionisationsgleichgewicht in der Lösung herstellen. Sämtliche Gleichgewichte lassen sich darstellen durch:

$$\begin{array}{ccc} M_S & \rightleftarrows & M_S^{\cdot\cdot} + 2\Theta_S \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \quad \downarrow\uparrow \\ M_L & \rightleftarrows & M_L^{\cdot\cdot} + 2\Theta_L \end{array}$$

wo der Index S die feste Phase und L die flüssige Phase angibt.

Das Gesetz der Massenwirkung gibt nun für das Ionisationsgleichgewicht in der Flüssigkeit:

$$K = \frac{(M_L^{\cdot\cdot})(\Theta_L)^2}{(M_L)}. \quad (4)$$

Weil die Flüssigkeit an Metallatomen gesättigt ist, ist bei gegebenen Temperaturen (M_L) konstant, also:

$$(M^{\cdot\cdot})(\Theta)^2 = L_M, \quad (5)$$

wo L_M das Löslichkeitsprodukt des Metalles ist.

3. Einführung des Begriffs „Löslichkeitsquotient eines Nichtmetalles".

Man kann ähnlich wie für Metalle den Begriff Löslichkeitsprodukt, für Halogene und andere Anionen bildende Substanzen den Begriff „Löslichkeitsquotient" einführen. Es gilt nämlich für eine Lösung, welche z. B. mit Chlor von einer Atmosphäre gesättigt ist:

$$Cl_2 + 2\Theta \rightleftarrows 2\,Cl',$$

also:
$$K = \frac{(Cl')^2}{(Cl_2)(\Theta)^2}$$

oder:
$$K(Cl_2) = \frac{(Cl')^2}{(\Theta)^2},$$

und weil (Cl_2) hier eine Konstante ist, kann man schreiben:

$$Q = \frac{(Cl')^2}{(\Theta)^2},$$

wo Q der Löslichkeitsquotient ist.

4. Erklärung verschiedener elektrochemischer Prozesse durch Anwendung der Begriffe „Löslichkeitsprodukt eines Metalles" und „Löslichkeitsquotient eines Nichtmetalles".

Mit Hilfe des Begriffes „Löslichkeitsprodukt eines Metalles, und „Löslichkeitsquotient eines Nichtmetalles" lassen sich nun eine Anzahl elektromotorischer Prozesse leicht übersehen und in einfacher Weise erklären. Auch ist es möglich, den Verlauf verschiedener Reaktionen, welcher sonst mit Hilfe des Potentialunterschiedes abgeleitet wird, mittels des Löslichkeitsproduktes anzugeben.

a) Auflösung eines Metalles durch Halogene.

Wenn ein Metall in reines Wasser gebracht wird, so wird sich das Gleichgewicht:

$$M \rightleftarrows M'' + 2\Theta$$

herstellen.

Setzt man jetzt ein Halogen z. B. Chlor zu, so wird dieses bestrebt sein, sich mit den Elektronen zu vereinigen nach:

$$Cl_2 + 2\Theta \rightleftarrows 2\,Cl'. \qquad (6)$$

Die Konzentration der Elektronen in den beiden Gleichgewichten bedingt, was nun geschehen wird.

Ist die Konzentration der Elektronen in der gesättigten Lösung des Metalles grösser als dem Gleichgewichte (6) entspricht, so wird das

Chlor der Lösung Elektronen entziehen und das Produkt $(M_L^{\cdot\cdot})(\Theta_L)^2$ wird kleiner als das Löslichkeitsprodukt werden. Zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes muss das feste Metall als M, $M^{\cdot\cdot}$ und 2Θ in Lösung gehen; die Elektronen werden wieder vom Chlor aufgenommen, und bei genügender Menge Chlor wird schliesslich das ganze Metall in Lösung gehen.

Je grösser die Elektronenkonzentration in der Lösung des Metalles ist, desto leichter wird es von Chlor gelöst werden. Weil nun die unedlen Metalle am leichtesten angegriffen werden, so müssen diese mit der grössten Elektronenkonzentration in Lösung gehen, und das Löslichkeitsprodukt also am grössten sein, während bei den mehr edlen Metallen das Löslichkeitsprodukt einen kleineren Wert haben muss.

Jetzt wollen wir auch den Löslichkeitsquotienten von Chlor einführen.

Ist die Lösung mit Chlor vom Drucke p Atmosphären, statt mit Chlor von einer Atmosphäre gesättigt, so wird:

$$\frac{(Cl')^2}{(\Theta)^2} = Q\,p. \tag{8}$$

Ähnliches gilt für Sauerstoff vom Drucke p Atm.:

$$O_2 + 2H_2O + 4\Theta \rightleftarrows 4\,OH',$$

$$\frac{(OH')^4}{(\Theta)^4} = Q'p. \tag{9}$$

Es lässt sich nun mittels Gleichung (8) mehr quantitativ die Einwirkung eines Halogens auf einem Metalle beschreiben. Das Metall wird sich in Chlorwasser lösen, wenn (Θ) in $L_M = (M^{\cdot\cdot})(\Theta)^2$ grösser ist als (Θ) nach (8).

Also wenn: $$\frac{L_M}{(M^{\cdot\cdot})} > \frac{(Cl')^2}{Qp}.$$

Und es wird Gleichgewicht zwischen dem festen Metall und dem Halogen herrschen, wenn:

$$\frac{L_M}{(M^{\cdot\cdot})} = \frac{(Cl')^2}{Qp},$$

oder: $$(M^{\cdot\cdot})(Cl')^2 = L_M . Q . p. \tag{10}$$

Es wird also so lange Metall vom Halogen gelöst werden, bis:

$$(M^{\cdot\cdot})(Cl')^2 = L_M Q p.$$

Für die meisten Metalle und Halogene hat $L_M Qp$ einen sehr grossen Wert, einen weit grösseren als das Löslichkeitsprodukt des festen Salzes, und dieses scheidet sich also aus, ehe die Einwirkung von Halogenen auf Metall beendet ist.

Die Gleichung:

$$L_M Qp > L_{Salz} \qquad (11)$$

gibt nun die Bedingung für die Darstellbarkeit des festen Salzes an.

Im umgekehrten Falle, wenn $L_M Qp < L_{Salz}$, ist die Einwirkung des Halogens beendet, ehe die Lösung am festen Salz gesättigt ist. Man kann also dieses Salz nicht im festen Zustande bekommen. Umgekehrt würde das Salz, wenn es in anderer Weise hergestellt werden könnte, sich in Berührung mit Wasser in Metall und Halogen spalten, bis wieder der Bedingung:

$$L_M Qp = (M^{\cdot\cdot})(Cl')^2$$

genügt würde.

Für die meisten Metalle und Halogene ist $L_M Qp$ weit grösser als L_{Salz}. Nehmen wir als Beispiel Silber, so ergibt sich aus der Tabelle auf S. 18, dass für AgF das Produkt $L_M Q = 10^{19}$ für $AgCl$, $L_M Q = 10^{9}$, für $AgBr$: $L_M Q = 10^{5}$, und für AgJ: $L_M Q = 10^{-5}$, für $Ag(OH)$: $L_M Q = 10^{-7}$.

Nun ist bei 18°: $L_{AgCl} = 10^{-10}$, $L_{AgBr} = 10^{-12}$, $L_{AgJ} = 10^{-16}$ und $L_{AgOH} = 10^{-8}$, aus welches sich ergibt, dass diese Salze, dank ihrer geringen Löslichkeit beständig sind.

Für AuF ist der Wert $L_M Q = 10^{7}$, für $AuCl = 10^{-3}$, für $AuBr = 10^{-7}$, für $AuJ = 10^{-17}$. Das $AuCl$ kann daher nur beständig sein, wenn $L_{AuCl} < 10^{-3}$, $AuBr$ wenn $L_{AuBr} < 10^{-7}$, AuJ wenn $L_{AuJ} < 10^{-17}$. Tatsächlich ist keine dieser Verbindungen in Gegenwart von Wasser beständig, woraus zu schliessen ist, dass der geforderte Wert des Löslichkeitsproduktes nicht erreicht wird. Dass nicht AuJ im Vergleich mit $AuCl$ ein äusserst instabiler Körper ist, wird zum Teile daran liegen, dass die Konzentration der $Au^{\cdot}$-Ionen in der Jodidlösung wegen Komplexbildung weit geringer ist als in der Lösung von $AuCl$.

Auch die Existenzfähigkeit einer Anzahl Schwefelverbindungen beruht auf ihren kleinen Löslichkeitsprodukten.

So ist für Ag_2S, $L_M^2 Q = 10^{-46}$; für CuS ist $L_M Q = 10^{-33}$ und für H_2S ist $L_M^2 Q = 10^{-18}$. Die Löslichkeitsprodukte dieser Verbindungen müssen also kleiner sein als obige Werte.

Gleichung (11) kann weiter dazu benutzt werden, den Dissociationsdruck eines Körpers wie $AgCl$ im Kontakt mit seiner gesättigten Lösung zu bestimmen.

Es wird sich nämlich festes $AgCl$ aus Ag und Chlorwasser bilden, wenn:

$$L_M Qp > L_{AgCl}.$$

Ist dagegen $L_M Q p < L_{AgCl}$, so wird sich $AgCl$ zersetzen, und wenn gerade $L_M Q p = L_{AgCl}$, so gibt p den Gleichgewichtsdruck an, also:

$$p = \left(\frac{L_{AgCl}}{L_M Q}\right)^2 = \left(\frac{10^{-12}}{10^9}\right)^2 = 10^{-42} \text{ Atm.}$$

b) Auflösen eines Metalles in reinem Wasser und Säuren.

Die Frage, ob ein Metall wasserzersetzend wirkt, findet ihre Beantwortung in der Betrachtung der Gleichgewichte:

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\ominus \tag{1}$$

und:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^{\cdot} + 2\ominus. \tag{12}$$

Ist nämlich das Löslichkeitsprodukt des Metalles gross, so dass viel Elektronen in Lösung gesandt werden, so ist die Möglichkeit gegeben, dass mehr Elektronen anwesend sind als nach (12) neben $H^{\cdot}$ verträglich sind. Es bildet sich dann H_2, das als Gas entweicht; das Metall geht stets wieder als $M^{\cdot\cdot}$ und $2\ominus$ in Lösung usw., bis alles Metall unter Wasserzersetzung gelöst ist.

Die Bedingung für Wasserzersetzung lautet also für ein zweiwertiges Metall:

$$L_M > L_{H_2} \frac{(M^{\cdot\cdot})}{(H^{\cdot})^2} \tag{13}$$

oder für ein einwertiges: $L_M^2 > L_{H_2} \dfrac{(M^{\cdot})^2}{(H^{\cdot})^2}$. (14)

Dieselbe Gleichung gilt für die Wasserstoffentwicklung aus Säuren. Während für eine normale Säure $(H^{\cdot}) = 1$ ist, ist aber für Wasser $(H^{\cdot}) = 10^{-7}$.

Setzt man $(M^{\cdot}) = 1$, so wird nach (14) Wasser in der hier vorausgesetzten Lösung durch ein Metall zersetzt, wenn $L_M^2 > 10^{14} L_{H_2}$, oder, da nach der Tabelle auf S. 18 $L_{H_2} = 10^{-96}$, wenn $L_M^2 > 10^{-82}$ oder $L_M > 10^{-41}$.

Eine normale Säure wird dagegen zersetzt, wenn $L_M^2 > L_{H_2}$, also:

$$L_M > 10^{-48} \text{ ist.}$$

Ist nun $(M^{\cdot})$ nicht $= 1$, sondern wird dieselbe durch Bildung komplexer Ionen auf einem niedrigen Wert gehalten, so kann Wasser schon von Metallen zersetzt werden, deren Löslichkeitsprodukt erheblich kleiner ist als 10^{-41}.

Wenn z. B. in einer Lösung durch Zusatz von KCN die Konzen-

tration des $Cu^{\cdot}$ auf 10^{-20} gehalten wird, so ist die Bedingung für Wasserstoffentwicklung:

$$L^2_{Cu} > 10^{-82} . 10^{-40} \quad \text{oder} \quad L_{Cu} > 10^{-61}.$$

Kupfer kann daher in einer starken KCN-Lösung Wasserstoff entwickeln, denn für einwertiges Kupfer ist $L_{Cu} = 10^{-57}$ ist also grösser als 10^{-61}.

Vollkommen ähnliche Betrachtungen lassen sich über die Ausscheidung eines Metalles durch ein anderes anstellen, es braucht daher auf diesen Gegenstand nicht näher eingegangen zu werden.

c) Reaktionen von Metallen, welche Ionen verschiedener Wertigkeit liefern.

Wenn ein Metall Ionen verschiedener Wertigkeit, z. B. zwei- und dreiwertige Ionen liefert, so bestehen in der Lösung die Gleichgewichte:

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta \tag{15a}$$

und:

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta, \tag{15b}$$

also auch:

$$M^{\cdot\cdot} \rightleftarrows M^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta. \tag{15c}$$

Es ist also in einer Lösung, welche z. B. Ferro- und Ferriionen enthält, eine gewisse Menge Elektronen vorhanden, die gegeben werden durch:

$$(\Theta) = K \frac{(M^{\cdot\cdot})}{(M^{\cdot\cdot\cdot})}. \tag{16}$$

Die Grösse K ist ein Mass für die Neigung des Ferroions, in ein Ferriion überzugehen, und die Reaktionen, welche in einer Mischung von Ferro und Ferri stattfinden, werden durch dieselbe bedingt.

Die Frage z. B., ob ein Metall M durch ein Ferrisalz gelöst wird, kann leicht beantwortet werden. Dies wird der Fall sein, wenn (Θ) im Gleichgewicht $M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta$ grösser ist als im Gleichgewicht $Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta$. Dann werden nämlich die Elektronen von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ unter Bildung von $Fe^{\cdot\cdot}$ verbraucht werden, und das Metall löst sich.

Weil nun die Konzentration der Elektronen in der Lösung von der Seite des Metalles gegeben ist durch:

$$(\Theta) = \frac{L_M^{1/2}}{(M^{\cdot\cdot})^{1/2}},$$

während das Gleichgewicht zwischen den Ferro- und Ferriionen in der Lösung fordert:

$$(\Theta) = K \frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}$$

wird die Bedingung für das Lösen eines Metalles durch ein Ferro-Ferrigemisch gegeben sein durch:

$$\frac{L_M^{1/2}}{(M^{\cdot\cdot})^{1/2}} > K\frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}. \tag{17}$$

Sind $(M^{\cdot\cdot})$, $(Fe^{\cdot\cdot})$ und $(Fe^{\cdot\cdot\cdot})$ alle gleich Eins, so muss:

$$L_M^{1/2} > K.$$

Wie wir später zeigen werden (Tabelle 3, S. 19), ist für dieses Ferri-Ferrogleichgewicht $K = 10^{-65}$.

Betrachten wir jetzt auch Tabelle 1, so sehen wir, dass Kupfer und alle negativeren Metalle von $FeCl_3$ gelöst werden, Silber dagegen nicht. Eine Mischung von Chromo- und Chromisalz dagegen kann nur diejenigen Metalle lösen, für welche $L_M^{1/2} > 10^{-45}$ also Eisen und negativere Metalle.

Die gleichen Betrachtungen lassen sich anwenden auf die Umwandlung von $M^{\cdot\cdot}$ in $M^{\cdot\cdot\cdot}$ durch Halogene. Dies wird stattfinden, wenn z. B. für Chlor:

$$\frac{(Cl')}{Q^{1/2}} < K\frac{(M^{\cdot\cdot})}{(M^{\cdot\cdot\cdot})}, \tag{18}$$

oder für (Cl'), $(M^{\cdot\cdot})$ und $(M^{\cdot\cdot\cdot}) = 1$:

$$\frac{1}{Q^{1/2}} < K.$$

Ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 zeigt nun, dass z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$ durch Chlor und Brom in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ verwandelt wird, dagegen nicht durch Jod. Vielmehr muss sich $2Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit $2J'$ zu $2Fe^{\cdot\cdot}$ und J_2 umsetzen.

Diese Umwandlung geht so weit, bis:

$$\frac{(J')}{Q^{1/2}} = K\frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})} \tag{19}$$

geworden ist. Also:

$$\frac{(J')(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot})} = KQ^{1/2} = 10^{-8}. \tag{20}$$

Ist die Lösung normal an J', so wird solange Ferrisalz zu Ferro reduziert, bis:

$$\frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot})} = 10^{-8}$$

geworden ist.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet eine Lösung eines Cuprisalzes bei Zusatz von Jodionen, jedoch aus einem anderen Grunde. Hier wird die Umwandlung wieder so weit gehen (vgl. Tabelle 1 und 3), bis:

$$\frac{(J')(Cu^{\cdot\cdot})}{(Cu^{\cdot})} = KQ^{1/2} = 10^{2}. \qquad (21)$$

Für $(J') = 1$ bedeutet dies, dass $\frac{(Cu^{\cdot\cdot})}{(Cu^{\cdot})} = 10^{2}$ sein soll.

So gross kann jedoch dieses Verhältnis in nicht sehr verdünnten Cuprilösungen nicht werden, weil das Löslichkeitsprodukt der CuJ nur etwa 10^{-12} beträgt. Für $(J') = 1$ ist $(Cu^{\cdot})$ also 10^{-12} und eine Cuprilösung wird sich also unter diesen Umständen zersetzen, bis die $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration auf 10^{-10} gesunken ist.

d) Auflösen eines Metalles durch Entziehung von Metallionen.

Ebenso wie ein Metall durch Fortführung der in Lösung gesandten Elektronen sich auflösen muss, soll dies geschehen, wenn die Metallionen durch Komplexbildung entfernt werden.

Es kann aber in dieser Weise nie eine messbare Menge Elektronen in Lösung erhalten werden, denn sobald $(H^{\cdot})(\Theta) = 10^{-48}$, und weil $(H^{\cdot}) = 10^{-7}$, die Elektronenkonzentration $(\Theta) = 10^{-41}$ geworden ist, wird das Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt (vgl. Tabelle 1).

e) Schlussbemerkungen dieses Kapitels.

Bezüglich der in diesem Paragraphen gegebenen neuen Betrachtungen sei bemerkt, dass sie uns in den Stand setzen, verschiedene Probleme, welche früher nur durch elektrochemische Betrachtungen erklärt werden konnten, auf rein chemische Reaktionen zurückzuführen. Zweitens sei bemerkt, dass die Gleichungen:

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta, \qquad (22)$$

$$2\Theta + Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl' \qquad (23)$$

angeben, dass Metallatome, Ionen und Elektronen in Lösung gehen und letztere vom Chlor aufgenommen werden können. Die Gleichungen können also dazu dienen, die Richtung der Reaktion und den erreichten Gleichgewichtszustand zu kennzeichnen. Doch man soll nicht aus diesen Gleichungen schliessen, dass die Reaktion ausschliesslich oder hauptsächlich in dieser Weise stattfindet. Es lässt sich viel mehr zeigen, dass der Anteil, welchen die Auflösung nach Gleichung (23) an der totalen Umwandlung hat, nur sehr gering sein kann. Wenn die Lösung stets am Metalle M gesättigt bleibt und $(M^{\cdot\cdot}) = 1$, so ist:

$$\Theta = L_M^{1/2}. \qquad (24)$$

Die Geschwindigkeit, mit welcher das Metall gelöst wird und Chlorionen gebildet werden, ist demnach:

$$\frac{d(Cl')}{dt} = K(Cl_2).L_M. \qquad (25)$$

Weil bei Metallen, welche Wasser nicht zersetzen:

$$L_{M^v}^{\frac{1}{v}} < 10^{-41},$$

so ergibt sich, dass auch bei sehr grossen Werten der Geschwindigkeitskonstante, die Menge Cl', welche sich bildet, nur sehr klein sein kann.

Weil für alle anderen schnell verlaufenden Reaktionen, bei welchen ein Metall betätigt ist, das Gleiche gilt, muss man annehmen, dass die Umwandlungen in diesem Falle nicht in der Lösung, sondern an der Oberfläche des festen Metalles stattfinden, so z. B. bei der Wasserstoffentwicklung und bei der Verdrängung eines edlen Metalles durch ein unedles usw.

Nun wird jeder zugeben müssen, dass auch andere Betrachtungen, welche den hier gegebenen sehr ähnlich sind, oft angewandt werden, nicht um den wirklichen Verlauf einer Umwandlung anzugeben, sondern um zu erkennen, weshalb eine Umwandlung in einer bestimmten Richtung verläuft.

Wir erinnern z. B. an die Umwandlung zweier Modifikationen eines Stoffs. Wenn die metastabile Form in Berührung mit Dampf oder Lösung sich in die stabile ziemlich schnell transformiert, soll damit noch nicht gesagt sein, dass die Umwandlung stets ausschliesslich über die Dampfphase bzw. über der Flüssigkeitsphase stattfindet. Man kann vielmehr nach obigem mit Gewissheit voraussagen, dass bei Körpern mit geringem Dampfdruck oder Löslichkeit die Transformation über den Dampf oder über die Lösung nur äusserst langsam stattfinden kann, so dass nur sehr langsam verlaufende Umwandlungen auf diese Weise erklärt werden können. Auch beim Lösen von Niederschlägen durch Zusatz von Reagenzien, bedient man sich gewöhnlich der Vorstellung, dass der Niederschlag in Lösung geht, und hier von dem zugesetzten Reagens umgewandelt wird.

Das Lösen von $CaCO_3$ in HCl kann z. B. durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{rl} & (CaCO_3)_s \rightleftarrows (CaCO_3 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + CO_3^{\cdot\cdot})_L \\ \text{und:} & (CO_3^{\cdot\cdot} + 2H^{\cdot} \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2)_L \end{array}\right| \qquad (26)$$

vorgestellt werden.

Die Auflösung von $AgCl$ in NH_3 durch:

$$\left.\begin{aligned} &(AgCl)_s \rightleftarrows (AgCl \rightleftarrows Ag^{\cdot} + Cl')_L \\ \text{und:}\quad &[Ag^{\cdot} + 2NH_3 \rightleftarrows Ag^{\cdot}(NH_3)_2]_L . \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Diese Gleichungen dienen nur dazu, um zu zeigen, weshalb $CaCO_3$ durch HCl und $AgCl$ durch NH_3 gelöst wird. Auf Grund der geringen Konzentration der Ionen des Niederschlags in der Lösung wird man aber auch hier annehmen müssen, dass diese Prozesse, welche mit grosser Geschwindigkeit stattfinden, zum grössten Teil an der Berührungsfläche des festen Körpers, und nicht in der Lösung verlaufen.

Die gleichen Beschwerden gegen die Annahme einer schnell verlaufenden Reaktion bei geringer Konzentration der reagierenden Substanzen sind schon früher von Haber[1]) bei der Metallabscheidung aus komplexen Cyaniden erörtert worden.

Er zeigte nämlich, dass, wenn man in diesem Falle die Metallabscheidung einer direkten Entladung der Metallionen zuschreiben will, die Bildungsgeschwindigkeit dieser Ionen ausserordentlich gross sein sollte.

Haber nimmt deshalb an, dass die Metallabscheidung in diesem Falle durch eine direkte Umwandlung der komplexen Ionen an der Metalloberfläche stattfindet, welches durch die Gleichung angegeben werden kann:

$$M(CN)_2' + \Theta \rightarrow M + 2CN'.$$

5. Neue Beziehungen für den Potentialunterschied Metall-Elektrolyt.

Wenn ein einwertiges Metall in eine Lösung seines Salzes getaucht ist, wird sich das Gleichgewicht:

$$\begin{array}{ccccc} M_S & \rightleftarrows & M_S^{\cdot} & + & \Theta_S \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ M_L & \rightleftarrows & M_L^{\cdot} & + & \Theta_L \end{array} \quad (28)$$

herstellen, von welchem die partiellen Gleichgewichte zwischen den Ionen und Elektronen, zwischen Metall und Flüssigkeit einen Potentialunterschied mit sich bringen werden. Für diesen Potentialunterschied bekommt man, im Gegensatz zu der früheren Auffassung zwei Gleichungen, nämlich

$$\Delta = -\frac{\mu_{M_S} - \mu_{M_L}}{F} \quad (29)$$

und:

$$\Delta = \frac{\mu_{\Theta_S} - \mu_{\Theta_L}}{F}, \quad (30)$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 433, 773 (1904).

wo μ das thermodynamische Potential der Ionen oder Elektronen in der betreffenden Phase darstellt.

Folgen wir der Methode, welche van Laar[1]) bei der Ableitung der Nernstschen Gleichung angewandt hat, so können wir für μ schreiben:

$$\mu = \mu' + RT \ln C, \tag{31}$$

wo μ' für verdünnte Lösungen unabhängig von der Konzentration ist. Betrachten wir nicht nur die Flüssigkeit, sondern auch das Metall als eine verdünnte Lösung von Ionen und Elektronen, so erhält man durch Substitution von (31) in (29):

$$\Delta = \frac{\mu'_{M_S} - \mu'_{M_L} + RT \ln (M_S^{\cdot}) - RT \ln (M_L^{\cdot})}{F}.$$

Setzen wir jetzt: $\mu'_{M_S} - \mu'_{M_L} = RT \ln K'_{M^{\cdot}}$,

so ergibt sich:

$$\Delta = -\frac{RT}{F}\left\{\ln K'_{M^{\cdot}} + \ln \frac{(M_S^{\cdot})}{(M_L^{\cdot})}\right\} \tag{32}$$

oder: $$\Delta = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K'_{M^{\cdot}} (M_S^{\cdot})}{(M_L^{\cdot})}. \tag{32a}$$

In ähnlicher Weise erhält man aus (29):

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln K'_{\Theta} + \ln \frac{(\Theta_S)}{(\Theta_L)} \tag{33}$$

oder: $$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K'_{\Theta} (\Theta_S)}{(\Theta_L)}. \tag{33a}$$

Nachdem van Laar die Gleichung für den Potentialunterschied thermodynamisch abgeleitet hatte, zeigte Smits[2]) die physikalische Bedeutung der Grösse K, welche in van Laars Formel statt der Lösungstension P auftritt.

Nun können wir hier in gleicher Weise verfahren und die physikalische Bedeutung der Produkte $K_{M'}(M_S^{\cdot})$ und $K'_{\Theta}(\Theta_S)$ in den Gleichungen (32a) und (33a) angeben. Aus Gleichung (32a) ergibt sich nämlich, dass:

$$\Delta = 0,$$

wenn: $$(M_L^{\cdot}) = K'_{M^{\cdot}} (M_S^{\cdot}). \tag{34}$$

Nun ist nach (29) in diesem Fall:

$$\mu_{M_S} = \mu_{M_L}. \tag{35}$$

Wenn also $(M_L^{\cdot})$ den Wert $K_{M^{\cdot}}(M_S^{\cdot})$ hat, ist das Metall mit der

[1]) Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie, 1907.

[2]) Versl. Kon. Ak. v. Wet., April 1906, S. 859.

Lösung ohne Potentialdifferenz im Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht ist also ein Sättigungsgleichgewicht, und die Konzentration der Ionen in der Lösung ist dann eine Sättigungskonzentration. Das Produkt $K'_{M^{\cdot}}(M_S^{\cdot})$ gibt also die Sättigungskonzentration der Metallionen bei einer bestimmten Temperatur und Druck an. Dass dieses Produkt tatsächlich einen konstanten Wert hat, ergibt sich daraus, dass nicht nur $K'_{M^{\cdot}}$, sondern auch $(M_S^{\cdot})$ eine Konstante ist, wenn sich wenigstens das Metall unär verhält.

Nennen wir diese Sättigungskonzentration der Metallionen oder die Metallionenlöslichkeit, $K_{M^{\cdot}}$, so ist:

$$K'_{M^{\cdot}}(M_S^{\cdot}) = K_{M^{\cdot}}, \tag{36}$$

und Gleichung (32a) geht dann über in:

$$\Delta = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K_{M^{\cdot}}}{(M_L)}. \tag{37}$$

Diese ist die bekannte Nernstsche Gleichung, wo statt der Lösungstension P, die Ionenlöslichkeit $K_{M^{\cdot}}$ steht.

Auf diesem Wege zeigt sich also, dass man die bekannte Gleichung für den Potentialunterschied bekommt, wenn man nur auf die anwesenden Ionen achtet, während doch die Rolle der Elektronen ebenso wichtig ist.

Einen tieferen Einblick erhält man dadurch, wenn man auch die Elektronen in Rechnung zieht. Wir wollen dazu Gleichung (33a) benutzen, welche noch dadurch vereinfacht werden kann, dass statt $K'_{\Theta}(\Theta_S)$, K_{Θ} geschrieben wird. K_{Θ} gibt dann die Sättigungskonzentration der Elektronen an.

Gleichung (33a) kann jetzt in folgender Form geschrieben werden:

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\Theta}}{(\Theta_L)}. \tag{38}$$

Man ersieht daraus, dass, wenn Δ negativ ist, (Θ_L) grösser ist als K_{Θ}.

Wir wollen hier auf die merkwürdige Erscheinung hinweisen, dass, obwohl bei einem unedlen Metalle die Ionenlöslichkeit sehr gross und die Elektronenlöslichkeit sehr klein ist, das Löslichkeitsprodukt einen relativ grossen Wert hat. Dies wird dadurch verursacht, dass die Metallionen und Elektronen einander mitführen bzw. zurückhalten, wodurch die Werte der Konzentration ganz andere sind, als wenn beide Teilchen allein vorhanden wären.

Es leuchtet ein, dass, wenn die Ionenlöslichkeit grösser ist als die Elektronenlöslichkeit, die Metallionen sich weniger lösen werden als wenn die Elektronen sie nicht zurückhielten, und dass die Elektronen

dann stärker in Lösung gehen werden, als wenn sie nicht von den Metallionen angezogen würden. So zeigt sich hier der merkwürdige Fall, dass die Flüssigkeit, welche mit einem unedlen Metalle koexistiert, in bezug auf das feste Metall an Metallionen ungesättigt, an Elektronen jedoch übersättigt ist. Bei einem edlen Metalle ist das Verhältnis gerade umgekehrt. Man sieht also, dass sich mit dieser neuen Vorstellung ein viel klarerer Einblick in die elektromotorischen Gleichgewichte gewinnen lässt, als mit der älteren Auffassung möglich war.

Die Gleichung (38) kann in vielen Fällen gute Dienste leisten. Es ist schon gezeigt worden, dass ein Metall mit einem kleinen Löslichkeitsprodukt, also ein edles Metall, in einer Mischung von Ferro- und Ferrisalz nicht angegriffen wird.

Das Metall bildet eine unangreifbare Elektrode und es gehen Elektronen aus der Lösung, in welcher das Gleichgewicht:

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta$$

existiert, in das Metall über.

Nun gilt für das Gleichgewicht:

$$Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta,$$

$$(\Theta_L) = K \frac{(Fe^{\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}, \tag{39}$$

dieser Wert in (38) gibt:

$$\Delta = \frac{RT}{F}\left[\ln K_\Theta + \ln \frac{1}{K}\frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot})}\right]. \tag{40}$$

Nach der alten Formel wäre:

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K}\frac{(Fe^{\cdot\cdot\cdot})}{(Fe^{\cdot\cdot})},$$

d. h. jede unangreifbare Elektrode sollte in der gleichen Lösung von Ferro-Ferrisalz die gleiche Potentialdifferenz zeigen. Nach (40) ist dies nicht der Fall, es kommt hier noch der Logarithmus der Elektronenlöslichkeit hinzu, welche für verschiedene Metalle einen etwas verschiedenen Wert hat. In gleicher Weise, wie dies für eine Ferro-Ferrimischung hier gezeigt ist, lässt sich eine allgemeine Gleichung für den Potentialunterschied einer unangreifbaren Elektrode angeben, welche in eine Lösung taucht, in welcher ein Gleichgewicht zwischen Molekülen oder Ionen und Elektronen herrscht.

Wird das Gleichgewicht durch:

$$nA + mB \rightleftarrows pC + qD + r\Theta$$

dargestellt, so ist:

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln K_\Theta + \frac{RT}{rF} \ln \frac{1}{K} \frac{(C)^p (D)^q}{(A)^n (B)^m}. \quad (41)$$

Eine Beziehung für den Potentialunterschied, wobei sowohl den Metallionen als den Elektronen Rechnung getragen wird, erhält man durch Kombination von Gleichung (37) und (38). Durch Addition bekommt man:

$$\Delta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_\Theta}{K_{M^\cdot}} - \ln \frac{(\Theta_L)}{(M_L^\cdot)}. \quad (42)$$

Diese Gleichung zeigt, dass ein Metall, welches in reines Wasser getaucht ist, ein ganz bestimmtes Potential zeigen wird, das durch die Werte von K_Θ, $K_{M^\cdot}$ und Θ_L und $M_L^\cdot$ in der gesättigten Lösung des Metalles bedingt ist. Diese einfache Gleichung gilt nur für den Fall, dass eine Reaktion zwischen Metall und Lösungsmittel ausgeschlossen ist.

6. Einführung des Löslichkeitsproduktes des Metalles in die Gleichung für den Potentialunterschied.

Im § 3 ist gezeigt worden, dass das Löslichkeitsprodukt eines edlen Metalles kleiner ist als dasjenige eines unedlen. Daraus ergibt sich, dass der Potentialunterschied eine Funktion des Löslichkeitsproduktes des Metalles ist, und zwar eine solche, dass die Potentialdifferenz bei grösseren Werten des Löslichkeitsproduktes negativer wird.

In folgender Weise ist das Löslichkeitsprodukt in die Potentialgleichung einzuführen. Für:

$$\Delta = \frac{\mu_{\Theta_S} - \mu_{\Theta_L}}{F}$$

schreiben wir, wenn das betrachtete Metall v-wertig ist:

$$\Delta = \frac{v\mu_{\Theta_S} - v\mu_{\Theta_L} - \mu_{M^v_L} + \mu_{M^v_L}}{vF}.$$

Setzen wir wieder $\mu = \mu' + RT \ln C$, und wenden wir diese Spaltung jetzt nur auf die Ionen und Elektronen in der Flüssigkeit an, so wird:

$$\Delta = \frac{\mu_{\Theta_S}}{F} - \frac{\mu_{\Theta_L}}{F} + \frac{RT}{vF} \ln (M_L^{v\cdot}) - \frac{RT}{vF} \ln (M_L^{v\cdot})(\Theta_L)^v,$$

oder weil $(M_L^{v\cdot})(\Theta_L)^v = L_M$:

$$\Delta = \frac{\mu_{\Theta_S}}{F} - \frac{\mu'_{\Theta_L}}{F} - \frac{RT}{vF} \ln L_M + \frac{RT}{vF} \ln (M_L^{v\cdot}). \quad (43)$$

In dieser Gleichung kommen, ausser dem Löslichkeitsprodukte des Metalles und der Ionenkonzentration, noch das thermodynamische Potential der Elektronen im Metalle und die Grösse:

$$\frac{\mu_{\Theta_L}}{F}$$

vor. Letztere Form ist unabhängig von der Konzentration der Elektronen und hat also für alle Metalle den gleichen Wert. Die Form $\frac{\mu_{\Theta_S}}{F}$ hat dagegen für verschiedene Metalle einen verschiedenen Wert. Der Unterschied dieser Grösse für zwei Metalle ist jedoch nur gering, denn die Form:

$$\frac{\mu_{\Theta_{S_1}} - \mu_{\Theta_{S_2}}}{F}$$

gibt die Potentialdifferenz an, welche auftritt, wenn die beiden Metalle miteinander in Berührung gebracht werden. Diese ist stets klein gegen die Potentialdifferenz Metall-Lösung.

Während nun Gleichung (43) wenig geeignet ist, den Potentialsprung Metall-Lösung darzustellen, so gibt dieselbe aber eine sehr einfache Beziehung für die E. K. einer Kombination zweier Metalle, die in die Lösung ihrer Salze getaucht sind. Da nämlich $\frac{\mu_{\Theta_S}}{F}$ und $\frac{\mu_{\Theta_L}}{F}$ für beide Metalle praktisch gleich sind, wird:

$$\Delta_1 - \Delta_2 = \frac{RT}{\nu_1 F} \ln \frac{(M_L^{\nu_1})}{L_{M_1}} - \frac{RT}{\nu_2 F} \ln \frac{(M_L^{\nu_2})}{L_{M_2}}, \tag{44}$$

wenn ν_1 und ν_2 die Wertigkeit der beiden Metalle ist. Ist die Konzentration der beiden Ionen in Lösung $= 1$, so ist $\Delta_1 - \Delta_2$ der Unterschied der Normalpotentiale $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, also:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -\frac{RT}{\nu_1 F} \ln L_{M_1} + \frac{RT}{\nu_2 F} \ln L_{M_2}. \tag{45}$$

Nimmt man die Wasserstoffelektrode als Nullpunkt der Potentiale, so wird:

$$\varepsilon_1 = 0$$

und:

$$-\varepsilon_2 = -\frac{RT}{F} \ln L_{H_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{\nu_2 F} \ln L_{M_2}{}^{1}). \tag{46}$$

---

[1]) In unserer Betrachtung über das Löslichkeitsprodukt eines Metalles ist vorläufig einfachheitshalber angenommen, dass die vom Metalle ausgesandten neutralen Teilchen Atome sind. Daher schrieben wir für das Löslichkeitsprodukt eines einwertigen Metalles, also wenn $\nu = 1$:

$$L_M = (M^{\cdot})(\Theta).$$

Wenn aber, wie es bei Wasserstoff der Fall ist, die ungeladenen Teilchen Moleküle H_2 sind, so ist das Löslichkeitsprodukt:

$$L_{H_2} = (H^{\cdot})^2 (\Theta)^2$$

und das Produkt $(H^{\cdot})(\Theta)$, das man auf Grund der Einwertigkeit des Wasserstoffs

Das Normalpotential eines Metalles ist also in dessen Löslichkeitsprodukt und in demjenigen des Wasserstoffs ausgedrückt. Unter letzterem ist der Wert des Produkts $(H^{\cdot})^2(\Theta)^2$ in einer Lösung zu verstehen, welche mit Wasserstoff von einer Atmosphäre gesättigt ist. Wenn nun von einem Metalle das Löslichkeitsprodukt bekannt wäre, so könnte man mittels Gleichung (46) alle anderen aus den Normalpotentialen berechnen. Man kann sagen, dass dasselbe bei dem meist negativen Metall, Lithium, den grössten Wert haben wird. Nun wird die Konzentration der Ionen und Elektronen in der Lösung sicher nicht grösser sein als in dem reinen Metalle, wenn dies vollständig ionisiert wäre. Nehmen wir an, das metallische Lithium wäre vollständig in Ionen und Elektronen gespalten, so würde, da das Metall noch nicht 100 Grammatome im Liter enthält (Atomgewicht = 7 und spez. Gew. = 0·6) das Produkt $(Li^{\cdot})(\Theta)$ jedenfalls kleiner als 10^4 sein.

Aus der Gleichung:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -\frac{0{\cdot}058}{\nu_1}\,{}^{10}\log L_{M_1} + \frac{0{\cdot}058}{\nu_2}\,{}^{10}\log L_{M_2}, \qquad (47)$$

in welcher ε_1 und ε_2 die Normalpotentiale der Metalle sind, kann man also die Werte der Löslichkeitsprodukte aller Metalle berechnen, wenn eins dieser Löslichkeitsprodukte bekannt ist. Nun ist, wie gezeigt, L_M für Lithium jedenfalls kleiner als 10^4. Man kann also schreiben:

$$L_{Li} = a \,.\, 10^4,$$

wo a ein Faktor, der kleiner als 1 ist. Wenn man die Löslichkeitsprodukte der anderen Metalle auf Li bezieht, so kommt dieser Faktor a in allen Löslichkeitsprodukten vor, und diese Grösse fällt also fort, wenn es sich um das Verhältnis zweier Löslichkeitsprodukte handelt. Wir werden hier a den Maximalwert 1 geben.

Für den Löslichkeitsquotienten eines Halogens gilt die Gleichung:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{0{\cdot}058}{\nu_1}\,{}^{10}\log Q + \frac{0{\cdot}058}{\nu_2}\,{}^{10}\log L_{M_2}, \qquad (48)$$

und so können also auf dieselbe Weise auch die Werte der Löslichkeitsquotienten gefunden werden. Folgende Tabelle enthält einige abgerundete Werte für L_M und Q. Die L_M-Werte sind Maximalwerte, die Q-Werte sind dagegen Minimalwerte.

Alle diese Werte sind also auf $L_{Li} = 10^4$ bezogen.

---

als Löslichkeitsprodukt zu betrachten geneigt ist, ist also tatsächlich die Quadratwurzel des Löslichkeitsproduktes.

Tabelle 1.

Metalle	$^{10}\log L_M$	Metalle	$^{10}\log L_M$
$Li^{\cdot}$	4	$Mn^{\cdot\cdot}$	2×-45
$K^{\cdot}$	2	$Pb^{\cdot\cdot}$	2×-47
$Na^{\cdot}$	-1	$Sn^{\cdot\cdot}$	2×-47
$Ba^{\cdot\cdot}$	2×1	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	3×-48
$Sr^{\cdot\cdot}$	2×-3	H_2	2×-48
$Ca^{\cdot\cdot}$	2×-6	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	3×-52
$Mg^{\cdot\cdot}$	2×-23	$Cu^{\cdot\cdot}$	2×-55
$Mn^{\cdot\cdot}$	2×-32	$Cu^{\cdot}$	-57
$Zn^{\cdot\cdot}$	2×-36	$Ag^{\cdot}$	-62
$Fe^{\cdot\cdot}$	2×-41	$Hg_2^{\cdot\cdot}$	2×-63
$Cd^{\cdot\cdot}$	2×-42	$Au^{\cdot\cdot\cdot}$	3×-71
$Co^{\cdot\cdot}$	2×-44	$Au^{\cdot}$	-74

Tabelle 2.

Metalloid	$^{10}\log Q$	Metalloid	$^{10}\log Q$
S	2×39	Br_2	2×67
O_2	4×55	Cl_2	2×71
I_2	2×57	F_2	2×81

7. Berechnung der Dissociationskonstante von Ionisationsgleichgewichten bei Metallen.

Die Konzentration der Elektronen in Lösungen von Oxydations- oder Reduktionsketten, wie $Fe^{\cdot\cdot}+Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot}+Cu^{\cdot\cdot}$ usw. lässt sich auf folgende Weise berechnen.

Auf dieselbe Weise wie Gleichung (43) abgeleitet wurde, bekommt man für den Potentialunterschied eines Metalles gegen eine Lösung, in welcher die Konzentration der Elektronen (Θ) ist:

$$\Delta = \frac{\mu_{\Theta_S}}{F} - \frac{\mu'_{\Theta_L}}{F} - \frac{RT}{F}\ln(\Theta_L). \tag{49}$$

Der Potentialunterschied einer unangreifbaren Elektrode in einer Mischung von z. B. $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gegen die Wasserstoffelektrode wird also gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned}\Delta_1 - \Delta_2 = {} & \frac{\mu_{\Theta_{S_1}}}{F} - \frac{\mu'_{\Theta_{L_1}}}{F} - \frac{RT}{F}\ln(\Theta_{L_1}) \\ & - \frac{\mu_{\Theta_{S_2}}}{F} + \frac{\mu'_{\Theta_{L_2}}}{F} + \frac{RT}{F}\ln(\Theta_{L_2}).\end{aligned}\right\} \tag{50}$$

Weil $\mu_{\Theta_{S_1}}$ und $\mu_{\Theta_{S_2}}$ nahezu und $\mu'_{\Theta_{L_1}}$ und $\mu'_{\Theta_{L_2}}$ völlig gleich sind, können wir schreiben:

$$\Delta_1 - \Delta_2 = -\frac{RT}{F}\ln(\Theta_{L_1}) + \frac{RT}{F}\ln(\Theta_{L_2}). \tag{51}$$

Nimmt man Lösungen, in welchen die Ionenkonzentration $(Fe^{\cdot\cdot})$, $(Fe^{\cdot\cdot\cdot})$ und $(H^{\cdot})$ Eins sind, und messen wir gegen die Wasserstoffelektrode, so ist $\Delta_1 - \Delta_2$ der Unterschied der Normalpotentiale. Nun ist für Wasserstoff in normalsauren Lösungen weil $(H^{\cdot}) = 1$ und $L^{\frac{1}{2}}_{H_2} = (H^{\cdot})(\Theta) = 10^{-48}$ $(\Theta_{L_2}) = 10^{-48}$. Setzen wir $\Delta_2 = \varepsilon_2 = 0$, so bekommen wir:

$$\varepsilon_1 = -0{\cdot}058\ {}^{10}\log(\Theta_{L_1}) + 0{\cdot}058\ {}^{10}\log 10^{-48} \qquad (52)$$

oder:
$${}^{10}\log(\Theta_{L_1}) = -48 - \frac{\varepsilon_1}{0{\cdot}058}.$$

Nun ist nach Gleichung (39) für $M^{\cdot\cdot}$ und $M^{\cdot\cdot\cdot} = 1$ die Grösse $\log(\Theta_L) = \log(K)$, und so sind wir jetzt in der Lage, die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{(M^{\cdot\cdot\cdot})(\Theta)}{(M^{\cdot\cdot})} \qquad (53)$$

zu berechnen.

In untenstehender Tabelle sind einige der so berechneten K-Werte angegeben.

Tabelle 3.

	${}^{10}\log K$
$Cr^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta$	− 45
$Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + \Theta$	− 55
$Fe^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta$	− 65
$Co^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot\cdot} + \Theta$	− 83

8. Löslichkeit von Metallen in nichtwässerigen Flüssigkeiten.

Auf S. 9 ist bemerkt, dass die Löslichkeit eines Metalles durch Zusatz eines Körpers vergrössert werden kann, welches mit den Metallionen Komplexe bilden. Die gleiche Wirkung muss eine Substanz haben, die mit den Elektronen Komplexe bildet. Wenn nun das Lösungsmittel selbst sich mit den Elektronen verbindet, so ist es möglich, dass die Löslichkeit eines unedlen Metalles in dieser Flüssigkeit einen messbaren Betrag erreicht. Dazu ist es selbstverständlich erforderlich, dass das Lösungsmittel nicht vom Metalle (z. B. unter Wasserstoffentwicklung) zersetzt wird. Die Konzentration, bis zu welcher ein Metall, ohne Zersetzung des Lösungsmittels, löslich ist, wird desto grösser sein, je mehr das Gleichgewicht $M_L \rightleftarrows M_L^{\cdot} + \Theta$ nach links liegt. Nun sind die Alkali- und Erdalkalimetalle in Ammoniak und in einigen Aminen löslich. Vollkommen beständig sind die Lösungen nicht, es findet nämlich allmählich Wasserstoffentwicklung und Bildung von

MNH_2 statt, woraus zu schliessen ist, dass beim Ammoniak wie beim Wasser für ein Alkalimetall $L^2_M > L_{H_2}\frac{(M^{\cdot})^2}{(H^{\cdot})^2}$ gilt, jedoch wird der Unterschied bei ersterem wohl kleiner sein als bei letzterem. Wenn die Reihenfolge der Löslichkeitsprodukte in NH_3 dieselbe ist als in H_2O, und das ist sehr wahrscheinlich, so kann man erwarten, dass die Alkalimetalle eine grössere Löslichkeit zeigen als die Erdalkalimetalle. Dies trifft auch wirklich zu, *Li* ist durch eine grosse Löslichkeit ausgezeichnet, es löst sich leichter als die anderen Metalle auch in Amine, während Magnesium nahezu unlöslich ist.

Die Lösungen der Alkalimetalle in NH_3 sind ausführlich von Kraus[1]) untersucht worden. Kraus gelangt dabei zu der Auffassung, dass die Elektronen in Ammoniak zum Teile mit NH_3 verbunden sind, eine Anschauung, die nach obigem die Löslichkeit des *Na* in NH_3 erklärt.

Wir haben somit in $NH_3 + Na$ folgende Gleichgewichte:

$$NH_3 \rightleftarrows NH_2' + H^{\cdot}, \tag{54}$$

$$Na \rightleftarrows Na^{\cdot} + \Theta, \tag{55}$$

$$\Theta + x\,NH_3 \rightleftarrows \Theta(NH_3)_x, \tag{56}$$

und vielleicht auch:

$$Na^{\cdot} + y\,NH_3 \rightleftarrows Na^{\cdot}(NH_3)_y, \tag{57}$$

Komplexionen konnten aber beim *Na* nicht nachgewiesen werden, beim *Ca* dagegen fand Kraus die Verbindung $Ca(NH_3)_6$; hieraus folgt, dass die Ionen des *Ca* hier zum Teil mit NH_3 verbunden sind.

Nun ist mit unseren Betrachtungen die Tatsache vollkommen in Übereinstimmung, dass das Molekulargewicht des gelösten *Na* in verdünnten NH_3-Lösungen etwas kleiner ist als das normale. Dass der Unterschied zwischen dem gefundenen und normalen Molekulargewicht nur klein sein kann, also die Spaltung in $Na^{\cdot}$ und Θ nur gering ist, ist in Anbetracht des kleinen Wertes des Löslichkeitsproduktes zu erwarten.

Schliesslich sei noch auf eine merkwürdige Erscheinung hingewiesen. Man würde erwarten, dass ein Metall wie Blei sich wegen seines sehr kleinen Löslichkeitsproduktes in NH_3 nicht merkbar löst, besonders nicht in einer Lösung von *Na* in NH_3, wo die anwesenden Elektronen die Dissociation des *Pb* in $Pb^{\cdot\cdot} + 2\Theta$ stark zurückdrängen. Es zeigt sich nun aber, dass *Pb* nicht in NH_3, jedoch ziemlich leicht

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 1557 (1907); **30**, 653, 1197, 1323 (1908).

in $Na + NH_3$ löslich ist. Die Erklärung für diese Tatsache liefert der Umstand, dass das Blei, nach Kraus, in diesen Lösungen als Pb_2' vorhanden ist.

Das Blei löst sich also nicht als Pb oder $Pb'' + 2\Theta$, sondern die Elektronen des Natriums bilden mit $2Pb$ das Ion Pb_2', ähnlich wie $Hg\,I_2$ mit $2I'$ das Ion $Hg\,I_4''$ bildet.

9. Potentialdifferenz eines ν-wertigen Metalles gegen die Lösung seiner Ionen.

Unter 5. ist die Potentialdifferenz eines einwertigen Metalles berechnet worden, es lässt sich diese Berechnung leicht auf den allgemeinen Fall eines ν-wertigen Metalles ausdehnen.

Das Gleichgewicht zwischen Metall und Elektrolyt wird dargestellt durch:

$$\begin{array}{ccccc} M_s & \rightleftarrows & M_s^{\nu\cdot} & + & \nu\Theta_s \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ M_L & \rightleftarrows & M_L^{\nu\cdot} & + & \nu\Theta_L \end{array} \qquad (58)$$

Und für den Potentialsprung erhält man die Gleichungen:

$$\Delta = -\frac{\mu_{M_s^{\nu\cdot}} - \mu_{M_L^{\nu\cdot}}}{\nu F} \qquad (59)$$

und: $$\Delta = \frac{\mu_{\Theta_S} - \mu_{\Theta_L}}{F}. \qquad (60)$$

Schreibt man: $$\mu = \mu' + RT \ln C \qquad (61)$$

und: $$\mu'_{M_s^{\nu\cdot}} - \mu'_{M_L^{\nu\cdot}} = RT \ln K'_{M^{\nu\cdot}} \qquad (62)$$

und auch: $$\mu_{\Theta_S} - \mu_{\Theta_L} = RT \ln K'_{\Theta}, \qquad (63)$$

so wird: $$\Delta = -\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{K'_{M^{\nu\cdot}} (M_s^{\nu\cdot})}{(M_L^{\nu\cdot})} \qquad (64)$$

und: $$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\Theta}(\Theta_s)}{(\Theta_L)}. \qquad (65)$$

Durch Addition beider Gleichungen entsteht:

$$\Delta = \frac{RT}{2\nu F}\left[\ln \frac{K_{\Theta}(\Theta_S)}{(\Theta_L)} - \ln \frac{K'_{M^{\nu\cdot}} (M_s^{\nu\cdot})}{(M_L^{\nu\cdot})}\right] \qquad (66)$$

oder: $$\Delta = \frac{RT}{2\nu F}\left[\frac{K_{\Theta}'(\Theta_S)}{K'_{M^{\nu\cdot}} (M_s^{\nu\cdot})} - \ln \frac{(\Theta_L)^{\nu}}{(M_L^{\nu\cdot})}\right]. \qquad (67)$$

Indem wir die Elektronenlöslichkeit $K_{\Theta} = K_{\Theta}'(\Theta_S)$ und die Ionenlöslichkeit $= K_{M^{\nu\cdot}} = K'_{M^{\nu\cdot}} (M_s^{\nu\cdot})$ einführen, so wird:

$$\Delta = \frac{RT}{2\nu F}\left[\nu \ln \frac{K_\Theta}{(\Theta_L)} - \ln \frac{K_{M^{\nu\cdot}}}{(M_L^{\nu\cdot})}\right] \tag{68}$$

oder:

$$\Delta = \frac{RT}{2\nu F}\left[\ln \frac{K_\Theta}{K_{M^{\nu\cdot}}} - \ln \frac{(\Theta_L)^\nu}{(M_L^{\nu\cdot})}\right]. \tag{69}$$

Das Löslichkeitsprodukt ist in diesem Falle:

$$L = (M_L^{\nu\cdot})(\Theta_L)^\nu. \tag{70}$$

Wenn nun z. B. $(M_L^{\nu\cdot})$ verdoppelt wird, so wird (Θ_L) also $2^{\frac{1}{\nu}}$ mal kleiner. Wenn man dies beachtet, so gibt die Gleichung (69) an, dass hierdurch eine Zunahme der positiven oder eine Abnahme der negativen Potentialdifferenz erfolgt.

10. Allgemeine Anwendbarkeit der hier gegebenen Betrachtungen.

Es sei hier bemerkt, dass ähnliche Betrachtungen als die hier gegebenen auf alle koexistierenden Phasen anwendbar sind, welche geladene Teilchen verschiedener Löslichkeit enthalten. Die Natur dieser geladenen Teilchen ist gleichgültig, es können Elektronen, positive oder negative Ionen sein; stets wird der Potentialunterschied durch die Gleichung $\Delta = -\frac{\mu_1 - \mu_2}{\nu F}$ gegeben werden, wenn μ_1 und μ_2 das thermodynamische Potential des betrachteten elektrischen Teilchens in den beiden Phasen darstellt. Weil diese im allgemeinen nicht gleich sind, wird stets eine gewisse Potentialdifferenz existieren müssen.

Ein Potentialunterschied wird also zwischen einem festen Salz und seiner gesättigten Lösung, zwischen einem festen Salz und seiner Schmelze, zwischen zwei flüssigen Phasen eines Elektrolyten usw. auftreten. Diese heterogenen Gleichgewichte sind also alle elektromotorische Gleichgewichte.

11. Polarisation und Passivität eines Metalles, welches nur eine Ionenart enthält.

Jetzt kann die Frage beantwortet werden, ob es möglich ist, dass ein Metall, in welchem beim unären Verhalten das homogene Gleichgewicht:

$$M \rightleftarrows M^{\nu\cdot} + \nu\Theta \tag{71}$$

existiert, polarisiert bzw. passiviert werden kann.

Dazu betrachten wir die Gleichungen (64) und (65), aus welchen sich durch Gleichsetzung der beiden Werte von Δ ergibt:

$$\frac{(M_s^{\nu\cdot})(\Theta_s)^\nu}{(M_L^{\nu\cdot})(\Theta_L)^\nu} = K. \qquad (72)$$

Diese Gleichung gilt, wenn heterogenes Gleichgewicht zwischen Metall und Lösung existiert, auch wenn das Metall nicht in innerlichem Gleichgewicht ist. Wenn aber auch letzteres Gleichgewicht herrscht, so sind $(M_s^{\nu\cdot})$ und (Θ_s) Konstanten.

Nehmen wir nun an, dass das Metall so schnell anodisch, oder in anderer Weise gelöst wird, dass die Reaktion $M \rightarrow M^{\nu\cdot} + \nu\Theta$ mit zu geringer Geschwindigkeit verläuft, um die verschwindenden Ionen und Elektronen nachzuliefern, dann wird das Metall oberflächig ärmer an diesen elektrischen Teilchen werden. Da nun die Ionen und Elektronen im Metalle einander stets bis auf einen äusserst geringen Betrag elektrisch neutralisieren, muss $(M_s^{\nu\cdot}) = \nu(\Theta_s)$ sein. Wird nun $(M_s^{\nu\cdot})$ n mal kleiner, so muss auch Θ_S, n mal kleiner werden. Da nun in der Flüssigkeit, welche die Ionen $M^{\nu\cdot}$ in grosser Menge enthält, die Konzentration $(M_L^{\nu\cdot})$ konstant angenommen werden kann, muss nach (72):

$$(\Theta_L)^\nu = K'(M_s^{\nu\cdot})(\Theta_S)^\nu.$$

Wenn also (Θ_S) und $(M_s^{\nu\cdot})$ n mal kleiner werden, so wird (Θ_L) $n^{\nu+1}$-mal kleiner werden, woraus sich ergibt, dass die Elektronenkonzentration in dem koexistierenden Elektrolyten (Θ_L) stärker abnehmen wird als die im Metalle (Θ_S).

Aus der Gleichung (64):

$$\Delta = -\frac{RT}{\nu F} \ln \frac{K'_{M^{\nu\cdot}}(M_s^{\nu\cdot})}{(M_L^{\nu\cdot})}$$

ergibt sich weiter, dass, wenn $(M_{s_1}^{\nu\cdot})$ kleiner wird, während $(M_L^{\nu\cdot})$ konstant bleibt, der Potentialunterschied weniger negativ oder grösser positiv wird. Zu demselben Resultat kommen wir bei Betrachtung der Gleichung (65), nämlich wenn $(M_s^{\nu\cdot})$ abnimmt, so hat dies, wie schon gezeigt worden ist, zur Folge, dass $\frac{(\Theta_S)}{(\Theta_L)}$ grösser wird. Hieraus ergibt sich, in Beziehung zu der Gleichung:

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_\Theta(\Theta_S)}{(\Theta_L)}$$

gleichfalls, dass Δ positiver oder weniger negativ wird.

Man gelangt also zu dem Schluss, dass auch ein Metall der allereinfachsten Konstitution die Erscheinung der anodischen Polarisation und der Passivität zeigen kann. Diese Erscheinungen werden sich also bei jedem Metall zeigen, wenn die Entfernung der Elektronen und

positiven Ionen schneller stattfindet als ihre Bildung im Metalle. Die Oberfläche des Metalles wird dadurch also auch an Elektronen verarmen, und die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche des Metalles wird dadurch eine Verminderung erfahren müssen. Auch ist es einleuchtend, dass ein solches Metall auch durch chemischen Angriff passiviert werden kann.

Denn wenn die Elektronen und Ionen schneller reagieren als die ungeladenen Atome, was höchstwahrscheinlich ist, so werden beim Auflösen eines Metalles hauptsächlich Elektronen und Ionen gelöst werden, und die metallische Oberfläche wird dann eine Verarmung an diesen Teilchen untergehen.

Auch die kathodische Polarisation lässt sich in ähnlicher Weise erklären. Es werden nämlich bei der Abscheidung des Metalles die durch den Draht zugeführten Elektronen mit den Ionen der Flüssigkeit festes Metall bilden. Nicht aber festes Metall, in dem das Gleichgewicht $M \rightleftarrows M^{\nu\cdot} + \nu\Theta$ herrscht, sondern ein solches, das zuviel $M^{\nu\cdot}$ und Θ enthält, und das daher nach (64) einen zu negativen Potentialsprung besitzt.

12. Das Metall enthält Ionen verschiedener Wertigkeit.

Nehmen wir jetzt an, dass das Metall Ionen verschiedener Wertigkeit enthält, nämlich $M^{\nu_1\cdot}$ und $M^{\nu_2\cdot}$.

Im Metalle existieren dann die Gleichgewichte:

$$M \rightleftarrows M^{\nu_1\cdot} + \nu_1\Theta \tag{73}$$

und:

$$M \rightleftarrows M^{\nu_2\cdot} + \nu_2\Theta \tag{74}$$

also auch:

$$M^{\nu_1\cdot} \rightleftarrows M^{\nu_2\cdot} + (\nu_2 - \nu_1)\Theta. \tag{75}$$

Zieht man auch das heterogene Gleichgewicht zwischen Metall und Elektrolyt in Betracht, so bekommt man:

$$\begin{array}{ccc} M_s & \rightleftarrows & M_s^{\nu_1\cdot} + \nu_1\Theta_s \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ M_L & \rightleftarrows & M_L^{\nu_1\cdot} + \nu_1\Theta_L \end{array} \tag{76}$$

und:

$$\begin{array}{ccc} M_s & \rightleftarrows & M_s^{\nu_2\cdot} + \nu_2\Theta_s \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ M_L & \rightleftarrows & M_L^{\nu_2\cdot} + \nu_2\Theta_L \end{array} \tag{77}$$

In diesem Falle gibt es zwei Löslichkeitsprodukte, nämlich:

$$(M_L^{\nu_1\cdot})(\Theta_L)^{\nu_1} = L_{M_1} \tag{78}$$

und:

$$(M_L^{\nu_2\cdot})(\Theta_L)^{\nu_2} = L_{M_2}. \tag{79}$$

Wenn nun $M^{\nu_1\cdot}$ ein relativ unedles Ion und $M^{\nu_2\cdot}$ ein relativ edles Ion ist, so wird L_{M_1} gross und L_{M_2} klein sein. Daraus ergibt sich, dass

das Metall, welches mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht wird, hauptsächlich als $M^{\nu_1\cdot}$ in Lösung gehen wird, und nur zu einem äusserst geringen Betrage als $M^{\nu_2\cdot}$. Die Menge $M^{\nu_2\cdot}$ wird noch viel kleiner sein, als wenn diese Ionenart allein vorhanden wäre, denn die relative grosse Menge Elektronen, welche mit $M^{\nu_1\cdot}$ gelöst ist, setzt die Löslichkeit des $M^{\nu_2\cdot}$ stark herab.

Die unter Kapitel 4 gegebenen Erklärungen der elektrochemischen Umwandlungen lassen sich ohne weiteres auf diesen komplizierteren Fall ausdehnen, wobei man den drei Gleichgewichten (73), (74) und (75) Rechnung tragen muss.

Wenn z. B. das Metall in reines Wasser getaucht ist und Chlor zugesetzt wird, so werden wegen der geringen Elektronenkonzentration im Gleichgewichte:

$$Cl_2 + 2\,\Theta \rightleftarrows 2\,Cl'$$

Elektronen gebunden werden. Das Metall geht also als $M^{\nu_1\cdot}$ und $M^{\nu_2\cdot}$ in Lösung. Wenn nun das Metall ganz gelöst ist, so wird die Anwesenheit des Chlors ein ganz anderes Verhältnis von $M^{\nu_1\cdot}$ und $M^{\nu_2\cdot}$ bedingen, als bei Anwesenheit des festen Metalles vorliegt. Denn wegen der viel geringeren Elektronenkonzentration wird das Gleichgewicht nach (75) sich stark zugunsten von $M^{\nu_2\cdot}$ verschieben.

13. Gleichungen für den Potentialunterschied Metall-Elektrolyt.

Für die Potentialdifferenz erhält man in dem hier angenommenen Falle folgende Gleichungen:

$$\Delta = -\frac{RT}{\nu_1 F}\ln\frac{K'_{M^{\nu_1\cdot}}(M_S^{\nu_1\cdot})}{(M_L^{\nu_1\cdot})}, \tag{80}$$

$$\Delta = -\frac{RT}{\nu_2 F}\ln\frac{K'_{M^{\nu_2\cdot}}(M_S^{\nu_2\cdot})}{(M_L^{\nu_2\cdot})} \tag{81}$$

und:

$$\Delta = \frac{RT}{F}\ln\frac{K_\Theta'(\Theta_S)}{(\Theta_L)}, \tag{82}$$

so dass nach (80) und (81):

$$\left[\frac{K'_{M^{\nu_1\cdot}}(M_S^{\nu_1\cdot})}{(M_L^{\nu_1\cdot})}\right]^{1/\nu_1} = \left[\frac{K'_{M^{\nu_2\cdot}}(M_S^{\nu_1\cdot})}{(M_L^{\nu_2\cdot})}\right]^{1/\nu_2}$$

oder:

$$\frac{K'^{\nu_2}_{M^{\nu_1\cdot}}}{K'^{\nu_1}_{M^{\nu_2\cdot}}}\cdot\frac{(M_S^{\nu_1\cdot})^{\nu_2}}{(M_S^{\nu_2\cdot})^{\nu_1}} = \frac{(M_L^{\nu_1\cdot})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2\cdot})^{\nu_1}}. \tag{83}$$

Nun wollen wir annehmen, dass $K'_{M^{\nu_1\cdot}}$ gegen $K_{M^{\nu_2\cdot}}$ gross ist, dass also die Ionen $M^{\nu_1\cdot}$ viel unedler sind als $M^{\nu_2\cdot}$.

In diesem Falle wird das Verhältnis $\frac{(M_L^{\nu_1})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1}}$ sehr gross sein und viel grösser als $\frac{(M_S^{\nu_1})^{\nu_2}}{(M_S^{\nu_2})^{\nu_1}}$, weil $\frac{K'^{\nu_2}_{M^{\nu_1}}}{K'^{\nu_1}_{M^{\nu_2}}}$ so ausserordentlich gross ist.

Ist nun $\frac{(M_S^{\nu_1})^{\nu_2}}{(M_S^{\nu_2})^{\nu_1}}$ nicht sehr klein, so wird $\frac{(M_L^{\nu_1})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1}}$ stets einen sehr grossen positiven Wert haben. Nun kann aber $(M_L^{\nu_1})$ keinen beliebig grossen Wert haben, während $(M_L^{\nu_2})$ beliebig klein sein kann. Hieraus folgt, dass der sehr grosse Wert von $\frac{(M_L^{\nu_1})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1}}$ durch den kleinen Wert von $(M_L^{\nu_2})$ verursacht wird.

Nennen wir die Totalkonzentration der Ionen C, dann wird also praktisch $(M_L^{\nu_1}) = C$ sein.

Man kann in diesem Falle also für (80) schreiben:

$$\Delta = -\frac{RT}{\nu_1 F} \ln \frac{K'_{M^{\nu_1}}}{C} - \frac{RT}{\nu_1 F} \ln (M_S^{\nu_1}). \tag{84}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass, wenn die Totalionenkonzentration C konstant ist, bei Vergrösserung der Konzentration des unedlen Ions im Metalle das Potential negativer, und bei Verkleinerung dieser Konzentration positiver wird.

Versucht man nun die Gesamtkonzentration der Ionen in die Potentialgleichung einzuführen, so gelangt man zu einer komplizierten Formel, wenn ν_1 und ν_2 verschieden sind.

Einfacher wird es, wenn ν_1 und ν_2 gleich sind, wie z. B. bei dem Merkuro- und Merkuriion. In diesem Falle wird (80) für Merkuri:

$$\Delta = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{K'_{Hg^{\cdot\cdot}} (Hg^{\cdot\cdot}_S)}{(Hg^{\cdot\cdot}_L)} \tag{85}$$

und (81):

$$\Delta = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}} (Hg^{\cdot\cdot}_{2S})}{(Hg^{\cdot\cdot}_{2L})} \tag{86}$$

und die Beziehung (83) lautet dann:

$$\frac{K'_{Hg^{\cdot\cdot}}}{K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}} \frac{(Hg^{\cdot\cdot}_S)}{(Hg^{\cdot\cdot}_{2S})} = \frac{(Hg^{\cdot\cdot}_L)}{(Hg^{\cdot\cdot}_{2L})}. \tag{87}$$

Nennt man die gesamte Konzentration der Merkuri- und Merkuroionen in der Flüssigkeit C[1]), so wird:

$$(Hg^{\cdot\cdot}) + (Hg^{\cdot\cdot}_2) = C. \tag{88}$$

[1]) Diese Methode ist von van Laar benutzt worden, um den Potentialsprung einer Legierung gegen eine Lösung der Ionen zu berechnen (Lehrbuch der Theoretischen Elektrochemie 1907).

Hierdurch wird (87):

$$\frac{K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_s^{\cdot\cdot})}{K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}\,(Hg_{2s}^{\cdot\cdot})} = \frac{(Hg_L^{\cdot\cdot})}{C-(Hg_L^{\cdot\cdot})} \tag{89}$$

oder:

$$(Hg_L^{\cdot\cdot}) = C\,\frac{K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_s^{\cdot\cdot})}{K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_S^{\cdot\cdot}) + K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}\,(Hg_{2s}^{\cdot\cdot})}. \tag{90}$$

Bei Substitution dieses Wertes in (85) erhält man:

$$\Delta = -\frac{RT}{2F}\ln K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_S^{\cdot\cdot}) + K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}\,(Hg_{2s}^{\cdot\cdot}) + \frac{RT}{2F}\ln C. \tag{91}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich erstens, dass das Potential von Quecksilber von konstanter Zusammensetzung, d. h. von einer konstanten, jedoch übrigens beliebigen Menge $Hg^{\cdot\cdot}$ und $Hg_2^{\cdot\cdot}$, in derselben Weise von der Konzentration in der Lösung abhängt, ob das Metall im innerlichen Gleichgewichte ist oder nicht. Die Tatsache, dass das Potential eines Metalles nach der Nernstschen Gleichung mit der Ionenkonzentration variiert, ist also im Falle des Quecksilbers kein Beweis dafür, dass es sich um ein wirkliches Gleichgewichtspotential, d. h. ein Gleichgewichtspotential eines unären Metalles, handelt. Bei Metallen, welche Ionen verschiedener Wertigkeit liefern, enthält Gleichung (91) höhere Potenzen von C; diese werden daher eine kompliziertere Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung zeigen. Des weiteren zeigt Gleichung (84), in welcher Weise das Potential mit der Konzentration der beiden Quecksilberionen in der metallischen Phase variiert. Setzen wir zur Vereinfachung $C = 1$ und schreiben wir statt natürlicher Logarithmen 10-Logarithmen, so wird (91):

$$\Delta = -0{\cdot}029\ {}^{10}\log\left[K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_s^{\cdot\cdot}) + K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}\,(Hg_{2s}^{\cdot\cdot})\right]. \tag{92}$$

Für Quecksilber, das nur Merkuriionen enthielt, wäre also:

$$\Delta = -0{\cdot}029\ {}^{10}\log K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_S^{\cdot\cdot}). \tag{93}$$

Enthielt dasselbe nur Merkuroionen, so wäre:

$$\Delta = -0{\cdot}029\ {}^{10}\log K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}\,(Hg_{2s}^{\cdot\cdot}). \tag{94}$$

Zwischen diesen Werten liegt das Potential von Quecksilber, das $Hg^{\cdot\cdot}$ und $Hg_2^{\cdot\cdot}$ enthält.

In welcher Weise das Potential mit dem Gehalte an diesen beiden variiert, hängt von den relativen Werten von $K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_S^{\cdot\cdot})$ und $K'_{Hg_2^{\cdot\cdot}}\,(Hg_{2s}^{\cdot\cdot})$ ab.

Ist letzteres gross gegen ersteres, so hat das Glied $K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_{2s}^{\cdot\cdot})$ nur einen geringen Einfluss, und das Potential wird mit grosser Annäherung durch Gleichung (94) dargestellt.

Nur wenn $Hg_{2s}^{\cdot\cdot}$ sehr klein wird, wird auch $K'_{Hg^{\cdot\cdot}}\,(Hg_S^{\cdot\cdot})$ von Ein-

fluss werden. Bei der anodischen Polarisation, wobei hauptsächlich die unedleren Ionen herausgelöst werden, wird das Potential also nach (94) ansteigen.

14. Es herrscht im Metalle innerliches Gleichgewicht.

In den vorigen Abschnitten haben wir uns hauptsächlich mit den Gleichungen des heterogenen Gleichgewichts beschäftigt. Wir wollen jetzt annehmen, dass im Metalle innerliches Gleichgewicht besteht, und dass auch im Elektrolyt das übereinstimmende Gleichgewicht herrscht. Jetzt ist bei gegebener Temperatur und Druck die Konzentration der Metallatome, Ionen und Elektronen bestimmt. Es wird also $(M_S^{\nu_1})$ und $(M_S^{\nu_2})$ konstant, und folglich ist auch nach Gleichung (83):

$$\frac{(M_L^{\nu_1})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1}} = K, \tag{95}$$

Zu dieser Schlussfolgernng gelangt man auch auf folgende Weise: Wenn im Metalle innerliches Gleichgewicht herrscht, so werden auch in der koexistierenden Flüssigkeit folgende Gleichgewichte bestehen:

$$M_L \rightleftarrows M_L^{\nu_1} + \nu_1 \Theta_L, \tag{96}$$

$$M_L \rightleftarrows M_L^{\nu_2} + \nu_2 \Theta_L, \tag{97}$$

$$M_L^{\nu_1} \rightleftarrows M_L^{\nu_2} + (\nu_2 - \nu_1)\,\Theta_L. \tag{98}$$

Aus zwei dieser Gleichungen ergibt sich nun:

$$\nu_2 M_L^{\nu_1} \rightleftarrows \nu_1 M_L^{\nu_2} + (\nu_2 - \nu_1)\,M_L, \tag{99}$$

so dass durch Anwendung des Wasserwirkungsgesetzes folgt:

$$K_1 = \frac{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1}(M_L)^{\nu_2-\nu_1}}{(M_L^{\nu_1})^{\nu_2}}. \tag{100}$$

Es zeigt sich also, dass, wenn wir uns nicht mit den Elektronen beschäftigen, das Gleichgewicht im Elektrolyten, und auch im Metalle im ganzen als das Gleichgewicht (99) aufgefasst werden kann.

Da nun (M_L) eine konstante Grösse ist, muss:

$$\frac{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1}}{(M_L^{\nu_1})^{\nu_2}} = K_1, \tag{101}$$

also auch eine Konstante sein.

Wenn also die Totalkonzentration verdoppelt, so würde, wenn keine Umwandlung stattfand, K_1' abnehmen, weil $\nu_2 > \nu_1$. Hieraus folgt, dass in diesem Falle die Menge des höherwertigen Ions also stärker zunehmen wird als diejenige des minderwertigen.

Dies ergibt sich übrigens sofort aus Gleichung (99). Weil M_L

konstant ist, und $\nu_2 > \nu_1$, wird sich das Gleichgewicht bei zunehmender Konzentration nach rechts verschieben. Demzufolge wird also der Potentialsprung durch Erhöhung der Ionenkonzentration positiver werden.

Dies zeigt auch die Elektronengleichung:

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_\Theta'(\Theta_S)}{(\Theta_L)}. \tag{33a}$$

Wenn man nämlich bedenkt, dass:

$$M_L^{\nu_1} \rightleftarrows M_L^{\nu_2} + (\nu_2 - \nu_1)\,\Theta_L, \tag{98}$$

so wird durch Konzentrationserhöhung sich das Gleichgewicht nach links verschieben; (Θ_L) wird daher abnehmen, und Δ nach (33a) positiver werden.

15. Polarisation und Passivität eines Metalles mit Ionen verschiedener Wertigkeit.

Bei den Metallen, welche nur eine Art Ionen enthalten, haben wir gesehen, dass Polarisation und Passivität dadurch auftreten können, dass die Zahl der Ionen und Elektronen durch ungenügend rasche Herstellung des innerlichen Gleichgewichtes an der Oberfläche des Metalles eine Änderung erleidet.

Betrachten wir jetzt ein Metall, welches zwei verschiedene Ionenarten enthält, so kann auch hier aus demselben Grunde Polarisation und Passivität eintreten, aber wenn das innerliche Gleichgewicht sich nicht rasch genug herstellt, tritt hier noch ein zweiter Umstand auf, welcher zur anodischen Polarisation und Passivität führt, nämlich dieser, dass, wie in den zwei ersten Abhandlungen über diesen Gegenstand ausführlich gezeigt wurde, in diesem Falle die Konzentration des edleren Ions in der Metalloberfläche zunimmt, und die des unedleren abnehmen wird, wobei, wie auch hier S. 26 gezeigt wurde, der Potentialsprung steigt. Bei der kathodischen Polarisation findet das umgekehrte statt. Es leuchtet daher ein, dass ein solches Metall, besonders wenn die eine Ionenart viel edler ist als die andere, am meisten dazu geeignet sein wird, die Erscheinungen der Polarisation und der Passivität in ihrem ganzen Umfang zu zeigen.

Wir wollen diese Erscheinung hier noch etwas näher betrachten.

Dabei gehen wir von der Annahme aus, dass stets heterogenes Gleichgewicht bestehen bleibt, welches durch folgende Symbole ausgedrückt wird:

$$\begin{array}{ccccccc} \nu_2\Theta_s & & M_s^{\nu_2} & M_s & M_s^{\nu_1} & & \nu_1\Theta_s \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ \nu_2\Theta_L & & M_L^{\nu_2} & M_L & M_L^{\nu_1} & & \nu_1\Theta_L \end{array} \tag{102}$$

Diese heterogenen Gleichgewichte bestehen immer, während die entsprechenden homogenen innerlichen Gleichgewichte:

$$\left.\begin{aligned} &\nu_2\Theta_s + M_s^{\nu_2'} \rightleftarrows M_s \rightleftarrows M_s^{\nu_1'} + \nu_1\Theta_s \\ \text{und:}\quad &\nu_2\Theta_L + M_L^{\nu_2'} \rightleftarrows M_L \rightleftarrows M_L^{\nu_1'} + \nu_1\Theta_L \end{aligned}\right\} \qquad (103)$$

nur dann bestehen, wenn das unäre Metall sich mit dem Elektrolyten in Gleichgewicht befindet.

Während der anodischen und kathodischen Polarisation bestehen allein die Gleichgewichte (102), denn die Gleichgewichte (103) sind gestört, doch es finden Umwandlungen statt, welche bei Stromunterbrechung das Metall wieder in den Gleichgewichtszustand zurückführen werden, wodurch auch das unäre elektromotorische Gleichgewicht wieder hergestellt wird.

In den ersten zwei Abhandlungen ist, weil nur von Metallen mit verschiedenen Ionenarten die Rede war, als Ursache der Polarisation und Passivität stets die langsame Einstellung der innerlichen Gleichgewichte genannt:

$$M^{\nu_1'} + \nu_1\Theta \rightleftarrows M^{\nu_2'} + \nu_2\Theta. \qquad (104)$$

Dieses ist vollkommen richtig, aber wir können noch hinzufügen, dass auch, wenn dieses Gleichgewicht sich mit sehr grosser Geschwindigkeit einstellte, Polarisation und Passivität auftreten würden, wenn die folgenden zwei Gleichgewichte:

$$\left.\begin{aligned} &M \rightleftarrows M^{\nu_1'} + \nu_1\Theta \\ \text{und:}\quad &M \rightleftarrows M^{\nu_2'} + \nu_2\Theta. \end{aligned}\right\} \qquad (105)$$

sich langsam einstellten.

Umgekehrt sieht man sofort ein, dass, wenn das innerliche Gleichgewicht (104) sich auf direktem Wege nicht einstellte, dagegen (105) mit grosser Geschwindigkeit, das Gleichgewicht (104) sich doch mit grosser Geschwindigkeit einstellen würde, aber jetzt auf indirektem Wege. Es leuchtet also ein, dass der eigentliche Grund für das Auftreten der Polarisation und Passivität in der langsamen Einstellung der innerlichen Teilgleichgewichte (105) liegt.

Die Tatsache, dass sich ein Metall sogar in Berührung mit dem Elektrolyten langsam in innerliches Gleichgewicht stellt, scheint in Widerspruch mit der an sich sehr wahrscheinlichen Annahme zu stehen, dass die Gleichgewichtseinstellung in der Flüssigkeit schnell verläuft. Denn das Metall kann sich auch dadurch in innerliches Gleichgewicht stellen, dass, während in der Flüssigkeit die ungeladenen Atome sich nach der Gleichung:

$$M_L \rightleftarrows M_L^{\nu_1'} + \nu_1\Theta_L$$

in Ionen und Elektronen spalten, die ungeladenen Atome aus dem Metall in Lösung gehen, und die Ionen und Elektronen aus der Lösung in das Metall übergehen.

In der Tat wird eine solche innerliche Gleichgewichtseinstellung an der Metalloberfläche durch die Flüssigkeit stattfinden können. Die Menge des Metalles, welche sich in dieser Weise transformiert, kann jedoch nur äusserst klein sein, weil die gesättigte Lösung des Metalles so wenig Metallatome enthält, dass auch für den Fall, dass die Reaktionskonstante sehr gross ist, die Menge des umgewandelten Metalles nur verschwindend klein sein kann. Findet die Herstellung des innerlichen Gleichgewichtes wie gewöhnlich in relativ kurzer Zeit, z. B. innerhalb einer Viertelstunde statt, dann wird man also sagen können, dass die Transformation praktisch ausschliesslich in der Metalloberfläche verläuft.

Im Metalle muss also die Reaktion:

$$M_s \rightarrow M_s^{\nu_1} + \nu_1 \Theta_s$$

verlaufen, bis sich das innerliche Gleichgewicht wieder hergestellt hat.

Es sei hier noch darauf hingewiesen, dass in dieser Auseinandersetzung vorausgesetzt ist, dass das Metall in Kontakt mit der Flüssigkeit bleibt, in welcher es polarisiert worden ist, oder dass es in eine Flüssigkeit übergeführt wird, in welcher die Konzentration der M^{ν_1}-Ionen und Elektronen kleiner ist als in der Flüssigkeit, welche mit dem unären Metall in elektromotorischem Gleichgewicht ist. In diesem Falle wird obengenannte Ionisation in kurzer Zeit eine genügende Zunahme der Konzentration der M^{ν_1}-Ionen geben müssen, damit diese Ionen und Elektronen durch Fällung das Metall wieder in den innerlichen Gleichgewichtszustand überführen können, was aber, wie unter 4. gezeigt wurde, nur sehr langsam stattfinden kann.

In einigen Fällen wird es aber möglich sein, das Metall in einen Elektrolyten hineinzuführen, in welchem die Konzentration der M^{ν_1}-Ionen und Elektronen grösser ist als in der Flüssigkeit, welche bei derselben Totalionenkonzentration mit dem unären Metall in innerlichem Gleichgewicht sein kann, und dann liegt der Fall natürlich ganz anders! Denn unter diesen Umständen werden die M^{ν_1}-Ionen und Elektronen sich auf das Metall absetzen, ohne dass die obengenannte Reaktion stattzufinden braucht. In diesem Falle wird der Elektrolyt das Metall also in kurzer Zeit in den innerlichen Gleichgewichtszustand überführen können.

16. Die katalytischen Einflüsse des Wasserstoffs und des Sauerstoffs.

Am Schlusse unserer Betrachtungen über Polarisation und Passivität eines Metalles wollen wir noch erwähnen, dass wir unsere Auffassungen bezüglich der katalytischen Einflüsse von Wasserstoff und Sauerstoff haben ändern müssen.

Wie Herr Foerster uns mitteilte, folgt aus seinen interessanten Untersuchungen[1]), dass Sauerstoff ein negativer Katalysator bei der anodischen Polarisation ist, während Wasserstoff einen negativ katalytischen Einfluss auf die kathodische Polarisation ausübt. Aus dieser gut konstatierten Tatsache lässt sich also schliessen, dass Wasserstoff und Sauerstoff die Einstellung des innerlichen Gleichgewichts im Metalle verzögern.

Diese Gase sind also in dieser Hinsicht negative Katalysatoren. — Ungeachtet dessen kann aber jedes dieser Gase in statu nascendi einen positiv katalytischen Einfluss ausüben, wenn nämlich das Metall das andere Gas enthält, denn in diesem Falle wird der eine negative Katalysator von dem anderen unter Bildung von Wasser weggenommen.

Auf diese Erscheinung, welche sich sehr schön demonstrieren lässt, kommen wir in der nächsten Abhandlung zurück.

17. Polarisationserscheinungen bei Wasserstoff-, Sauerstoff- und Chlorentwicklung.

Die in dieser Abhandlung erwähnten Erscheinungen treten nicht nur bei den Metallen auf, sondern auch bei Wasserstoff, Sauerstoff- und Chlorentwicklung sind Polarisationsspannungen beobachtet worden, und es ist nicht ohne Bedeutung, hier zu zeigen, dass auch diese Erscheinungen sich aus demselben Gesichtspunkt erklären lassen.

Bei der Chlorentwicklung muss z. B. folgende Reaktion stattfinden:

$$\begin{array}{c} 2\,Cl' \rightleftarrows 2\,Cl + 2\,\Theta \\ \downarrow\uparrow \\ Cl_2 \end{array}$$

Wenn nun diese Reaktion an der Metalloberfläche in irgendwelcher Weise verzögert wird, und man kann hier eine Verzögerung ebenso gut annehmen wie bei der Reaktion $M \rightleftarrows M^{\cdot} + \Theta$, so wird dies auch eine Polarisation verursachen. Denn durch eine Verzögerung der Ab-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **22**, 85 (1916).

spaltung von Elektronen aus Cl' wird an der Grenze Metall-Flüssigkeit die Konzentration der Chlorionen ansteigen. Dadurch wird das Metall ein Potential gegen die Flüssigkeit zeigen, das positiver ist als das Gleichgewichtspotential.

Die hier gegebenen Betrachtungen sind, sofern uns bekannt ist, neu. Nur eine Abhandlung haben wir in der Literatur gefunden, in welcher Äusserungen angetroffen werden, welche auf die gleiche Auffassung der elektromotorischen Gleichgewichte hinweisen.

Es ist dies eine Arbeit von Haber und Zawadski[1]), in dessen Anhang die erwähnten Äusserungen vorkommen, welche aber nicht weiter ausgearbeitet worden sind.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Begriffe „Löslichkeitsprodukt eines Metalles" und „Löslichkeitsquotient eines Nichtmetalles" eingeführt, mittels welchen Begriffen verschiedene elektrochemische Prozesse erklärt wurden, wie Auflösung eines Metalles durch Halogene, Auflösung eines Metalles in reinem Wasser und Säuren, Reaktionen von Metallen, welche Ionen verschiedener Wertigkeit liefern. — Hierbei wurde anschliessend gezeigt, dass die heterogenen Prozesse zwischen festem Stoff und Flüssigkeit, welche mit grösserer Geschwindigkeit stattfinden, zum grössten Teil an der Berührungsfläche des festen Körpers, und nicht in der Lösung verlaufen.

2. Es wurden neue Beziehungen für den Potentialunterschied Metall-Elektrolyt abgeleitet, und gezeigt, dass sich auch Beziehungen aufstellen lassen, in welchen das „Löslichkeitsprodukt des Metalles" eingeführt ist. Dabei wurde gezeigt, auf welche Weise man die Maximalwerte der Löslichkeitsprodukte von Metallen und die Minimalwerte der Löslichkeitsquotienten von Nichtmetallen finden kann.

3. Es wurden die Dissociationskonstanten vom Ionisationsgleichgewicht bei Metallen berechnet.

4. Es wurde die Löslichkeit von Metallen in nicht-wässerigen Flüssigkeiten betrachtet.

5. Es wurden Beziehungen für die Potentialdifferenz eines ν-wertigen Metalles gegen die Lösung seiner Ionen abgeleitet, und gezeigt, dass die hierbei zugrunde liegenden Betrachtungen allgemein anwend-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 28 (1911).

bar sind. So ist z. B. das heterogene Gleichgewicht zwischen einem festen Salz und seiner gesättigten Lösung ein elektromotorisches Gleichgewicht.

6. Es wurden die Erscheinungen Polarisation und Passivität für den Fall betrachtet, dass das Metall nur eine Ionenart enthält.

7. Es wurde der Fall betrachtet, dass das Metall Ionen verschiedener Wertigkeit enthält, und die Gleichungen für den Potentialunterschied Metall-Elektrolyt abgeleitet.

8. Es wurde der Zustand besprochen, in welchem das Metall sich befindet, wenn es in innerlichem Gleichgewicht ist.

9. Es wurden die Erscheinungen der Polarisation und Passivität für den Fall besprochen, dass das Metall Ionen verschiedener Wertigkeit enthält.

10. Es wurde kurz auf die katalytischen Einflüsse des Wasserstoffs und des Sauerstoffs hingewiesen.

11. Schliesslich wurde gezeigt, dass die Polarisationserscheinungen bei Wasserstoff-, Sauerstoff- und Chlorentwicklung sich aus demselben Gesichtspunkt erklären lassen wie bei den Metallen.

Amsterdam, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität.
Juli 1916.

Molekularallotropie und Phasenallotropie in der organischen Chemie.

Von

A. Smits[1]).

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 16.)

1. Übersicht von organischen Pseudosystemen.

Das Auftreten eines Stoffes in zwei oder mehr gleichartigen Phasen habe ich mit dem Namen Phasen-Allotropie angegeben, indem das Vorkommen von verschiedenen Molekülarten eines selben Stoffes mit dem Namen von Molekularallotropie angedeutet wurde. Wie bekannt, ist eine der Folgerungen, wozu die Theorie der Allotropie führt, diese, dass Phasenallotropie ihren Grund findet in Molekularallotropie.

Das Gebiet, auf welchem das Bestehen von Molekularallotropie am leichtesten zu beweisen ist, ist das Gebiet der organischen Chemie, und diese Tatsachen meine ich dem zuschreiben zu müssen, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit zwischen den verschiedenen Molekülarten, welche die Erscheinung von Isomerie oder Polymerie zeigen, in der organischen Chemie im allgemeinen viel geringer ist als in der anorganischen; bei organischen Stoffen scheint sie selbst in vielen Fällen nicht wahrnehmbar zu sein.

Die Stoffe, bei welchen dieses aber wohl der Fall ist und welche man früher mit dem Namen von Tautomeren angegeben hat, sind bis heute ziemlich klein in Anzahl, aber ohne Zweifel wird diese Anzahl zunehmen, je nachdem das Experiment verfeinert wird.

Es liegt auf der Hand, dass eine Prüfung der Theorie der Allotropie am leichtesten auszuführen sein wird auf dem Gebiete der organischen Chemie, aber andererseits ist eine Prüfung auf anorganischem Gebiete, besonders bei Elementen, wissenschaftlich interessanter.

Das Experiment wird deshalb sowohl auf anorganischem wie auf organischem Gebiete fortgesetzt, und das Ziel von dieser Mitteilung ist,

[1]) Schon publiziert in den Verst. Kon. Acad. v. Wet. **24**, 283 (1915).

auf das riesenhafte Arbeitsfeld hinzuweisen, welches sich auf organischem Gebiet für ein Studium in dieser Richtung für uns öffnet.

Bancroft[1]) hat zuerst bei dem Studium von Systemen von organischen Stoffen, welche in zwei verschiedenen Stoffen auftreten können, den Einfluss der Zeit in Rechnung gebracht. Bei dieser Betrachtung kam er zu drei Fällen:

1. Das Zeitelement fällt weg, weil das (innerliche) Gleichgewicht sich praktisch momentan einstellt.

2. Die Einstellung des (innerlichen) Gleichgewichtes geschieht so langsam, dass sogenannte „falsche Gleichgewichte" auftreten, für welchen Fall Bakhuis Roozeboom[2]) verschiedene T, X-Figuren ableitete.

3. Das (innerliche) Gleichgewicht stellt sich mit einer solchen Geschwindigkeit ein, dass das System sich bei raschem Arbeiten binär, aber bei langsamem Arbeiten unär verhält.

Die Stoffe, welche zu der letzten Gruppe gehören, und ihre Anzahl ist besonders auf organischem Gebiete unzweifelbar enorm gross, liefern ein in höherem Masse lohnendes Untersuchungsmaterial.

Bancroft war der erste, welcher in dem von Zincke[3]) untersuchten Dichloorstilbeen ein pseudobinares System entdeckte und sein Verhalten erklärte. Zincke hatte gefunden, dass, wenn die höchstschmelzende Form lange Zeit in geschmolzenem Zustand gehalten wurde (200°), eine Erstarrungspunkterniedrigung von 192 bis 160° auftrat, was, wie Bancroft angab, dem zugeschrieben werden musste, dass der Stoff sich bei 200° in (innerliches) Gleichgewicht gestellt hatte, wobei die Moleküle von der einen Form sich zum Teil in diejenigen von der anderen umgesetzt hatten.

Unter den organischen Stoffen, welche in verschiedenen isomeren Formen vorkommen können, findet man in der Literatur in sehr vielen Fällen Schmelzpunktsänderungen, welche einer Umsetzung in der Richtung des innerlichen Gleichgewichts, oder einer Verzögerung der innerlichen Gleichgewichtseinstellung zugeschrieben werden müssen.

Besonders die Gruppe der Oximen liefert verschiedene Beispiele. In dieser Hinsicht ist an erster Stelle zu nennen Acetaldoxim, von Dunstan und Dymond[4]) studiert, und später von Carveth[5]) näher untersucht. Dann kann genannt werden Benzaldoxim, wovon die ersten

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **2**, 143 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 298 (1899).
[3]) Lieb. Ann. **198**, 115 (1879).
[4]) Journ. chem Soc. **61**, 470 (1892); **65**, 206 (1894).
[5]) Journ. phys. Chem. **2**, 159 (1898).

Angaben von Beckmann[1]) herkommen, dem Entdecker der isomeren Umwandlungen dieser Körper. Dieser Stoff wurde näher untersucht von Cameron[2]), dessen Resultate später durch das Studium von Schoevers[3]) kontrolliert und verbessert sind. Carveth[4]) untersuchte auch noch ein anderes Oxim, nämlich *p*-Anisoldoxim, von welchem Beckmann[5]) gleichfalls zwei Isomeren gefunden hatte.

Ein sehr interessanter Stoff ist das Benzilorthocarbonsauer, wovon Graebe und Juillard[6]) zwei deutlich verschiedene kristallisierte Produkte fanden, das eine weiss, das andere gelb. Indem Enantiotropie in der anorganischen Chemie eine sehr viel vorkommende Erscheinung ist, findet man diese Erscheinung in der organischen Literatur nur äusserst selten erwähnt. Unzweifelhaft würde es fehlerhaft sein, zu meinen, dass hieraus abgeleitet werden konnte, dass die Erscheinung von Enantiotropie auf organischem Gebiete sich wirklich nur bei grosser Ausnahme vortut. Eher sollte dieser Umstand erstens hieran zugeschrieben werden müssen, dass durch die geringe Umsetzungsgeschwindigkeit zwischen den verschiedenen Molekülarten von organischen Stoffen, die Erscheinung von Enantiotropie sich viel weniger leicht offenbart, und zweitens, weil eine genaue systematische Untersuchung in dieser Richtung vollkommen fehlt. Von Benzilorthocarbonsauer ist es aber bekannt, dass dieser Stoff enantiotrop ist. Soch[7]) hat dieses nämlich mit Sicherheit festgestellt und die Untersuchung von Graebe[8]) bedeutend ausgebreitet. Eine grosse, sehr interessante Gruppe von allotropen Stoffen mit deutlicher Transformation haben wir weiter in den Keto- und Enolverbindungen.

Wolf[9]) widmete eine Untersuchung an Formylphenylessigester, von welcher Wislicenus[10]) ein paar Jahre früher zwei Modifikationen entdeckt hatte, nämlich die feste Keto- und die flüssige Enolverbindung. In der letzten Zeit sind eine Anzahl Untersuchungen über andere Stoffe mit intra-molekularen Umwandlungen publiziert von Dimroth[11]). Diese

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20,** 2768 (1887); **37,** 3042 (1902).
[2]) Journ. phys. Chem. **2,** 409 (1898).
[3]) Dissertation 43.
[4]) Journ. Phys. Chem. **3,** 437 (1899).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **23,** 2103 (1890).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **21,** 2003 (1888).
[7]) Journ. phys. Chem. **2,** 364 (1898).
[8]) Ber. d. d. chem. Ges. **23,** 1344 (1890).
[9]) Journ. Phys. Chem. **4,** 123 (1900).
[10]) Ber. d. d. chem. Ges. **20,** 2933 (1887); **28,** 767 (1895).
[11]) Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 4041 (1902); Lieb. Ann. **335,** 1 (1904); **338,** 243 (1905); **364,** 183 (1909); **373,** 336 (1910); **337,** 127 (1910).

sehr interessanten Publikationen handeln über die Untersuchungen bei Derivaten von Triazol hauptsächlich in verschiedenen Lösungsmitteln.

Immer ist eine der Isomeren eine Säure, welche sich titrimetrisch bestimmen lässt, was für das Studium der Umsetzungserscheinungen ein sehr günstiger Umstand ist.

Ein anderer Stoff, welcher durch sein eigentümliches Verhalten schon verschiedene Forscher gefesselt hat, ist das Hydrazon von Acetaldehyd, von welchen Fischer[1]) zwei Modifikationen entdeckte.

Bamberger und Pemsel[2]) leiteten eine nähere Untersuchung ein, ein paar Jahre später auch Lockemann und Liesche[3]), und sechs Jahre später Laws und Sidgwick[4]), aber keine von diesen Forschern haben das Verhalten von diesen eigenartigen Stoffen zu entwirren gewusst. Ein anderes Hydrazon, welches sich bei den vorigen unmittelbar anschliesst, ist das *p*-Nitrobenzal-Phenylmethylhydrazon, das von Backer[5]) untersucht ist. Von diesen Stoffen bestehen auch zwei Modifikationen, eine gelbe und eine rote, doch in welchem Zusammenhang diese zwei Formen zueinander stehen, ist noch nicht bekannt.

Das System Ureum-Ammoniumcyanat von Walker und Hambly[6]) näher untersucht, ebenso wie das System Sulfo-Ureum-Ammoniumsulfocyanat von Volhard[7]), Waddell[8]), Reynolds und Werner[9]), Findlay[10]), und zum Schluss von Smits und Kettner[11]) studiert, gehören ebenso zu den organischen Pseudosystemen, ebenso wie Cyan-Paracyan, von Terwen[12]) untersucht, und Cyanwasserstoffsäure, Cyanursäure und Cyamelid von Troost und Hautefeuille[13]) in Arbeit genommen.

Unter den organischen Nitroverbindungen gibt es einige, welche zu der Gruppe der Pseudosäuren gehören, wie Hantsch[14]) und Holleman[15]) bei der Untersuchung von Bromphenylnitromethan und bei

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29,** 795 (1896).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36,** 85 (1903).
[3]) Lieb. Ann. **342,** 14 (1905).
[4]) Journ. Chem. Soc. **99,** 2085 (1911).
[5]) Dissertation, Leiden 1911.
[6]) Journ. Chem. Soc. **67,** 746 (1895).
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **7,** 92 (1874).
[8]) Journ. Phys. Chem. **2,** 525 (1898).
[9]) Journ. Chem. Soc. **83,** 1 (1903).
[10]) Journ. Chem. Soc. **85,** 403 (1904).
[11]) Versl. Kon. Akad. v. Wet **21, 669** (1912).
[12]) Dissertation, Amsterdam 1913.
[13]) Compt. rend. **66,** 795; **67,** 1345.
[14]) Ber. d. d. chem. Ges. **29,** 699, 2251 u. 2253 (1896).
[15]) Kon. Akad. v. Wet 1906.

Phenylnitromethan fanden. — Auch diese Körper müssen also zu den Pseudosystemen gerechnet werden.

Dasselbe ist zu bemerken von dem Dimethylketol, von Pechmann und Dahl[1]) untersucht; dem Benzolazocyanessigester, von F. Krückeberg[2]) studiert; dem Benzylideenhydrindon von Kipping[3]), und dem Tolandibromid von Limpricht und Schwanert[4]).

Auch auf dem Gebiete der Strukturisomerie ist Tautomerie oder innerliche Umwandlung beobachtet. So fand Polak[5]) dafür ein schönes Beispiel in der Para- und Metabenzoldisulfosäure, und Smits und Vixseboxse[6]) in Methylrhodanide und Methylsenföl. Terwen[7]) sprach im Zusammenhang hiermit schon die Meinung aus, dass Strukturisomeren vielleicht sehr langsam ineinander übergehende Tautomeren sind.

2. Betrachtung der binären-pseudoternären Systeme, welche aus einem allotropen Stoffe mit einem Lösungsmittel bestehen.

Die hier gegebene Übersicht von organischen Stoffen, welche ohne Zweifel zu den Pseudosystemen gehören, kann keinesfalls auf Vollständigkeit Anspruch machen, nach welcher auch nicht gestrebt wurde. Das Ziel war nur, durch eine blosse Aufzählung einiger Tatsachen zu zeigen, wie enorm gross das Gebiet in der organischen Chemie ist, auf welches man die Theorie der Allotropie prüfen kann. — Hier und da hat man sich wohl bemüht, um den Zusammenhang zwischen der pseudobinären und unären Schmelzfigur zu finden, doch nirgends ist dieses Studium vollständig.

Bancroft und seine Schüler sind dabei am weitesten gegangen, doch die Theorie der Allotropie wünscht mehr.

Eine systematische Untersuchung von allotropen, sich transformierenden Stoffen, mit einem Lösungsmittel, wobei man ein pseudoternäres System bekommt, in welches die Lage von dem Isotherm der innerlichen Gleichgewichte in den Flüssigkeitsphasen zu der Kenntnis führt, welche feste Phase bei bestimmter Temperatur die stabile und welche die metastabile ist, auch dieses Problem ist heute noch nicht genügend untersucht worden.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2421 (1890).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **46**, 579 (1892); [2] **47**, 591 (1893).
[3]) Journ. Chem. Soc. **65**, 499 (1893).
[4]) Lieb. Ann. **145**, 348 (1868).
[5]) Dissertation, Amsterdam.
[6]) Kon. Akad. v. Wet., 31. Mai 1913.
[7]) Dissertation, Amsterdam 1908.

Dimroth hat zwar in dieser Richtung, wie wir gleich zeigen werden, sehr interessante Untersuchungen gemacht, doch ein systematisch durchgeführtes Studium bei verschieden konstanten Temperaturen kann uns hier allein weiter bringen.

Um dieses zu zeigen, ist es nötig, die uns hier interessierende Arbeit Dimroths näher zu betrachten.

Dimroth[1]) hat die Formel von van 't Hoff[2]) benutzt hinsichtlich der Änderung des Gleichgewichts durch das Lösungsmittel, doch in einer einigermassen modifizierten Form, nämlich in dieser Gestalt:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G, \qquad (1)$$

in welcher C_A und C_B die Konzentrationen von den Stoffen A und B in den (innerlichen) Gleichgewichtszustand angeben bei einer bestimmten Temperatur.

L_A und L_B sind die Sättigungskonzentrationen von A und B in das reine Lösungsmittel, bei derselben Temperatur, in dem G eine Konstante ist, unabhängig von dem Lösungsmittel.

Dimroth weist jetzt darauf hin, dass aus dieser Beziehung interessante Folgerungen gezogen werden können, welche für die Bereitung von sich ineinander transformierenden Isomeren von grosser Wichtigkeit sind. Er sagt: Setzen wir voraus, dass für eine bestimmte Temperatur $G = 1$, dann folgt hieraus, dass, wenn man bei dieser Temperatur ein willkürliches Lösungsmittel mit den beiden Isomeren A und B sättigt, und festes A und festes B auf dem Boden liegen, das ganze System ungeändert im Gleichgewicht bleibt. Hierbei ist zu bemerken, dass die Temperatur, bei welcher dieses der Fall ist, die Temperatur des Umwandlungspunktes zwischen A und B bezeichnen würde, die Temperatur also, bei welcher die beiden festen Phasen A und B miteinander in Gleichgewicht sind[3]).

Ist $G < 1$, dann ist $\frac{C_A}{C_B} < \frac{L_A}{L_B}$. In diesem Falle wird die an den zwei festen Isomeren A und B gesättigte Lösung mehr A enthalten, als mit dem Gleichgewichtszustand übereinkommt. Dieses hat zur Folge, dass A sich in der Flüssigkeit umsetzt in B, indem dieser letzte Stoff auskristallisiert, und festes A in Lösung geht, bis das feste A ganz verschwunden ist. Das umgekehrte wird stattfinden, wenn $G > 1$. Anlässlich dieser Betrachtung sagt er: „Bringt man also zwei wechselseitig

[1]) Lieb. Ann. **337**, 133 (1910).

[2]) Vorlesungen über theor. u. phys. Chemie S. 219.

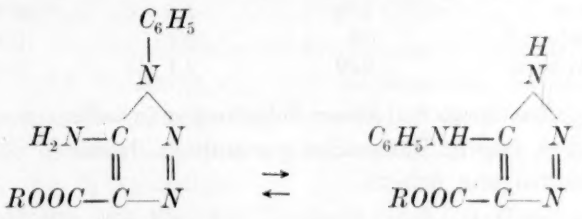
[3]) Lieb. Ann. **399**, 115 (1913).

mit ausreichender Geschwindigkeit umwandelbare Isomere mit einer zur Lösung unzureichenden Menge eines Lösungsmittels zusammen, so muss, wenn der Satz von van 't Hoff zu Recht besteht, die Richtung des sich abspielenden Isomerisationsvorganges ausschliesslich von der Konstante G abhängen, also gänzlich unabhängig sein von der Natur des Lösungsmittels."

Die Erfahrung, sagt Dimroth, ist hiermit aber in Widerspruch, denn es kommt oft vor, dass es möglich ist, Isomeren ineinander überzuführen durch Verwendung mit verschiedenen Lösungsmitteln. Er weist dabei besonders auf die Untersuchung von E. Bamberger[1]) hin, hinsichtlich der Isomeren von Nitroformaldehydrazonen, von welchen die α-Form durch Wasser oder Alkohol umgesetzt wird in die β-Form, indem umgekehrt die β-Modifikation durch Benzol-Chloroform oder Ligroine in die α-Modifikation transformiert wird.

Im Zusammenhang hiermit sagt er nachdrücklich: „Es kann kein Zweifel sein, dass diese mit Erfolg geübte Laboratoriumpraxis mit dem van t' Hoffschen Satze im Widerspruch steht."

Dieser Ausspruch kann einigermassen fremd erscheinen, weil Dimroth selber bei einer Prüfung mittels der Aminoderivaten von Triazolcarbonsäureester, welche die folgende Umsetzung zeigen:



1-Phenyl-5Aminotriazol-carbonsänreester (neutral) — 5-Anilinotriazol-carbonsäureester (säure)

eine sehr schöne Bestätigung fand, so dass eher ein Zweifel an die richtige Interpretation von genannter Laboratoriumspraxis zu erwarten gewesen war.

Dimroth bestimmte die Konzentration von den zwei Isomeren C_A und C_B in verschiedenen Lösungsmitteln, in welchen die Isomeren sich bei $\pm 60°$ unter Einfluss von der katalytischen Wirkung von einer Spur einer Säure in Gleichgewicht gestellt hatten.

Weiter wurde die Löslichkeit von jeder der Isomeren, also L_A und L_B, bei derselben Temperatur in dasselbe Lösungsmittel bestimmt, und nachher mittels der Gleichung (1) die Grösse G berechnet.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2061 (1901).

Die Untersuchung der Isomeren von den Äthyl- resp. Methylester lieferte jetzt das folgende interessante Resultat (vgl. untenstehende Tabelle).

Im allgemeinen liefert G einen guten konstanten Wert. Weil zufälligerweise der Wert von G bei dem Äthylester grösser und bei dem Methylester kleiner ist als 1, liess sich voraussagen, dass, wenn die zwei Isomeren von dem Äthylester bei 60° in Kontakt gelassen werden, mit der gesättigten Lösung die neutrale Form ganz verschwinden wird, indem mit dem Mythylester gerade das Gegenteil stattfinden muss.

Oplosmiddel	$\frac{C_s}{C_n}$	$\frac{L_s}{L_n}$	G
Äthylester.			
Äther	20·7	8·4	2·4
Äthylalkohol	4·56	2·1	2·4
Toluol	1·53	0·74	2·1
Benzol	1·2	0·6	2·4
Nitrobenzol	0·85	0·33	2·6
Chloroform	0·32	0·19	1·7
Methylester.			
Äther	21·7	53·0	0·4
Methylalkohol	2·3	7·0	0·33
Toluol	1·8	4·3	0·33
Benzol	1·02	3·2	0·32
Nitrobenzol	0·8	2·2	0·36
Chloroform	0·32	1·1	0·32

Das Experiment war mit diesen Folgerungen in vollkommener Übereinstimmung, so dass die Untersuchung von diesen Isomeren eine schöne qualitative Bestätigung lieferte.

3. Eine allgemein gültige Beziehung, mittels welcher sowohl bei Isomeren, wie bei Polymeren auf äusserst einfache Weise festgestellt werden kann, welche Modifikation die stabile ist.

Die hier besprochenen Stoffe zeigen die Erscheinung von molekularer Allotropie, weil sie aus zwei verschiedenen Molekülarten aufgebaut sind. Ausserdem zeigen sie auch die Erscheinung von Phasenallotropie, weil der Stoff in zwei festen Phasen auftritt. Der Stoff ohne Lösungsmittel gehört also zu den pseudobinären Systemen, und nur wenn die verschiedenen Molekülararten in den homogenen Phasen miteinander in innerlichem Gleichgewicht sind, verhält das System sich unär, d. h. wie ein Stoff von einem Komponent. Studieren wir die zwei Modifikationen mit einem Lösungsmittel, dann hat man ein pseudoternäres System, welches binär wird, wenn die verschiedenen Molekül-

arten sich in die homogene Phase in innerlichem Gleichgewicht stellen. Um jetzt die von Dimroth besprochenen Fälle auf die meist übersichtliche Weise zu betrachten, will ich der Methode folgen, welche ich schon früher in der Publikation „Das Gesetz der Umwandlungsstufen Ostwalds im Lichte der Theorie und Allotropie“[1]) besprach.

Bei den Eckpunkten des gleichseitigen Dreiecks (Fig. 1) sind die Buchstaben A, B und C gesetzt, von welchen A und B die Pseudokomponenten darstellen, welche in dem festen Zustand beschränkt mischbar sind, indem C das Lösungsmittel angibt.

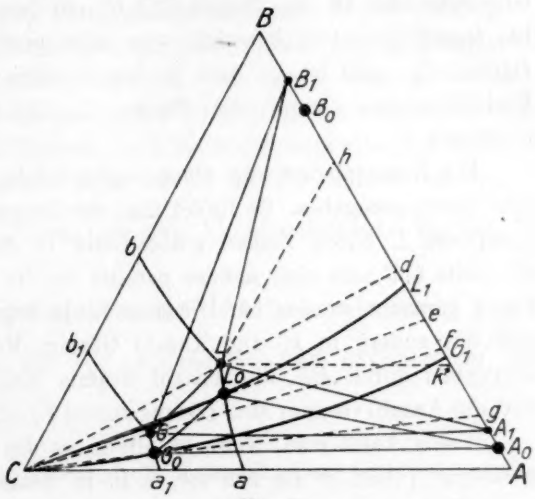


Fig. 1.

Für eine bestimmte Temperatur sind jetzt in diesem Dreieck angegeben u. m. die Löslichkeitsisothermen von der Mischkristallreihe AA_1, dargestellt durch die Kurve aL, und diejenige von der Mischkristallreihe BB_1, dargestellt durch die Kurve bL, so dass der Durchschnittspunkt L die gesättigte Lösung angibt, welche mit den Mischkristallphasen A_1 und B_1 koexistiert.

Wir denken uns hier die Lösungen auch im Gleichgewicht mit ihrem Dampf, wodurch also der Druck nicht konstant ist.

Die Dampfisotherme, welche zu der Löslichkeitsisotherme aL gehört, ist die Linie a_1G, diejenige, welche zu der Löslichkeitsisotherme bL gehört, ist b_1G, so dass G die Dampfphase darstellt, welche in dem Vierphasengleichgewicht mit der gesättigten Flüssigkeit L und den zwei festen Phasen A_1 und B_1 koexistiert.

Stellt jetzt CL_0L_1 die Isotherme des innerlichen Gleichgewichts in der Flüssigkeit dar, d. h. die Linie, welche angibt, wie das innerliche Gleichgewicht zwischen A und B in der Flüssigkeitsphase sich verschiebt, durch Änderung der Konzentration des Lösungsmittels C, so sehen wir sofort ein, dass, da diese Linie die Löslichkeitsisotherme der Mischkristallreihe AA_1 schneidet, (Punkt L_0) bei innerlichem Gleichgewicht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 385 (1913).

zwischen A und B von allen gesättigten Lösungen, nur die gesättigte Lösung L_0 stabil ist, welche dann natürlich koexistieren wird mit einer Mischkristallphase, welche sich ebenso in innerlichem Gleichgewicht befindet und hier angegeben ist durch A_0.

Auch ist weiter noch angegeben die Isotherme des innerlichen Gleichgewichts in dem Dampf CG_0G_1, so dass hieraus sofort folgt, dass bei innerlichem Gleichgewicht von allen gesättigten Dämpfen nur der Dampf G_0 stabil ist, so dass in dem stabilen Dreiphasengleichgewicht, Fest-Flüssigkeit-Dampf, die Phasen A_0, L_0 und G_0 miteinander koexistieren.

Die Zusammensetzung einer willkürlichen Phase ist, wie bekannt, sehr leicht anzugeben. So findet man die Zusammensetzung der Flüssigkeitsphase L durch Ziehen einer Linie in diesem Punkt parallel an die Seite CB und eine andere parallel an die Seite CA, wie dieses in Fig. 1 gemacht worden ist. Die eine Linie begegnet der Seite AB in h und die andere in k. Die Anzahl Gramm Mol. A, oder x, wird nun angegeben durch Bh, die Anzahl Gramm Mol. B, oder y, durch AK, und die Anzahl Gramm Mol. Lösungsmittel C, oder $1 - x - y$, durch hk.

Weiter kann man, wenn es allein um das Konzentrationsverhältnis zwischen A und B zu tun ist, z. B. in demselben Punkte L, diesen auch wieder auf einfache Weise finden, wenn man durch die Punkte C und L eine gerade Linie zieht.

Diese Linie begegnete der Seite AB in dem Punkt d. In jedem Punkte der Linie Cd ist das Konzentrationsverhältnis zwischen A und B überall dasselbe, also ist dieses in d auch dasselbe wie in L. — In d ist das Verhältnis:

$$\frac{Bd}{Ad} = \frac{Bh}{Ak} = \frac{x}{y}.$$

Es leuchtet jetzt vollkommen ein, dass, wenn die Isotherme für das innerliche Flüssigkeitsgleichgewicht gerade durch den Punkt L, d. h. durch den Durchschnittspunkt der zwei Flüssigkeitsisothermen geht, dieses aussagt, dass bei der beobachteten Temperatur die an den Mischkristallphasen A_1 und B_1 gesättigte Lösung sich ausserdem in innerlichem Gleichgewicht befindet.

Hieraus folgt dann auch sofort, dass die koexistierenden festen Phasen in diesem Falle sich in innerlichem Gleichgewicht befinden werden, und ebenso auch der Dampf, welcher mit L koexistiert. Der Dampf G, welcher sich in dem Durchschnittspunkt der zwei Dampfisothermen befindet, wird also in diesem Falle auf der Gleichgewichtsisotherme für den Dampf liegen müssen.

Wir bekommen also in diesem Falle, welches sich bei der Umwandlungstemperatur der zwei Modifikationen zeigt, dass ein Zusammenfall stattfindet zwischen den Punkten L_0 und L, G_0 und G, A_0 und A_1, B_0 und B_1. Damit fallen dann auch zusammen die Punkte e und d, g und f, welche die Konzentrationsverhältnisse der Stoffe A und B in den Flüssigkeitsphasen und Dampfphasen angeben.

Zur Vereinfachung der Besprechung wollen wir nun die Zusammensetzung mit kleinen Buchstaben angeben, wenn das System sich in innerlichem Gleichgewicht befindet, indem grosse Buchstaben angewendet werden sollen, wenn das System nicht in innerlichem Gleichgewicht ist. Das Konzentrationsverhältnis zwischen A und B wollen wir also in der Flüssigkeit L mit $\frac{X_L}{Y_L}$ und in dem Flüssigkeitspunkt L_0 mit $\frac{x_L}{y_L}$ angeben.

Hiermit übereinstimmend wird das Verhältnis zwischen A und B in dem Dampf G, also mit $\frac{X_g}{Y_g}$ angedeutet, und dasjenige in dem Dampf G_0 mit $\frac{x_g}{y_g}$.

So wird in der festen Phase A das Konzentrationsverhältnis zwischen A und B mit $\frac{X_{s_1}}{Y_{s_1}}$ und dasjenige in der Phase A_0 mit $\frac{x_{s_1}}{y_{s_1}}$ angegeben, indem dieses in B_1 mit $\frac{X_{s_2}}{Y_{s_2}}$ und in B_0 mit $\frac{x_{s_2}}{y_{s_2}}$ angegeben wird.

Für die Temperatur des Übergangspunktes gelten jetzt die folgenden einfachen Beziehungen:

$$\frac{x_L}{y_L} = \frac{X_L}{Y_L}, \qquad (2) \qquad\qquad \frac{x_{s_1}}{y_{s_1}} = \frac{X_{s_1}}{Y_{s_1}}, \qquad (4)$$

$$\frac{x_g}{y_g} = \frac{X_g}{Y_g}, \qquad (3) \qquad\qquad \frac{x_{s_2}}{y_{s_2}} = \frac{X_{s_2}}{Y_{s_2}}. \qquad (5)$$

Bei einer anderen Temperatur bekommen wir aber die folgenden Beziehungen:

$$\frac{x_L}{y_L} = f_1 \frac{X_L}{Y_L}, \qquad (6) \qquad\qquad \frac{x_{s_1}}{y_{s_1}} = f_3 \frac{X_{s_1}}{Y_{s_1}}, \qquad (8)$$

$$\frac{x_g}{y_g} = f_2 \frac{X_g}{Y_g}, \qquad (7) \qquad\qquad \frac{x_{s_2}}{y_{s_2}} = f_4 \frac{X_{s_2}}{Y_{s_2}}. \qquad (9)$$

Von den Faktoren f sei hier nur dieses hervorgehoben, dass sie miteinander zusammenhängen und bei der Übergangstemperatur gleichzeitig $= 1$ werden.

Diese Beziehungen (6) bis (9) besitzen allgemeine Gültigkeit, und unter dieser Beziehung ist Gleichung (6) am meisten angewiesen festzustellen, welche Modifikation bei einer bestimmten Temperatur die stabile ist.

Setzt man voraus, dass $f_1 > 1$, dann will das sagen, dass der Fall vorkommt, wie in Fig. 1 angegeben ist.

Das innerliche Gleichgewicht L_0 fordert hier eine grössere Konzentration an A, als in der Lösung L herrscht.

Haben wir also anfänglich die gesättigte Lösung L in Koexistenz mit den zwei Mischkristallphasen A_1 und B_1, dann wird in der Lösung die Transformation

$$B \rightarrow A$$

stattfinden, durch welches die Lösung ungesättigt wird an B-Mischkristallen und übersättigt an A-Mischkristallen, mit dem Erfolg, dass B-Mischkristalle sich auflösen und A-Mischkristalle sich ausscheiden. Dieser Prozess geht weiter, bis die B-Mischkristalle ganz verschwunden sind und eine Lösung L_0 übrig geblieben ist, in welcher A und B sich in innerlichem Gleichgewicht befinden, und welche Lösung koexistiert mit einer Mischkristallphase A_0, welche sich dann ebenso in innerlichem Gleichgewicht befindet.

Für den Fall $f < 1$ bekommt man das Umgekehrte.

Es leuchtet jetzt ein, dass man durch Betrachtung der Beziehungen (7), (8) oder (9) zu demselben Schluss geführt wird.

Diese sind nun alle von selbst sprechende Beziehungen, welche zwar nur eine qualitative Prüfung zulassen, doch sie haben den Vorteil, dass sie, wie gesagt, allgemeine Gültigkeit besitzen.

Es wird oft vorkommen, dass man nicht weiss, welche von den zwei Formen eines Stoffes, bei einer bestimmten Temperatur, die stabile Modifikation ist, und dann gibt Gleichung (6), wie soeben gezeigt ist, einen äusserst einfachen Weg, um diese Frage zu beantworten.

Man bestimmt bei der genannten Temperatur die Konzentrationen von A und B in der Lösung, welche an die zwei festen Phasen A_1 und B_1 (welche Mischkristalle sein werden) gesättigt ist. Auf diese Weise findet man also: $\frac{X_L}{Y_L}$.

Nun ist das Eigentümliche von dieser Methode, dass $\frac{x_L}{y_L}$ sich nicht auf eine willkürliche Lösung bezieht, in welcher A und B in innerlichem Gleichgewicht sind, doch sehr speziell auf die Lösung L_0. Man nimmt darum weiter einen Teil der

gesättigten Lösung mit einzigen kleinen Kristallen der zwei festen Phasen und lässt, bei derselben Temperatur, das innerliche Gleichgewicht sich einstellen, bei welchem Prozess die eine Art von kleinen Kristallen verschwindet (ausgenommen bei dem Umwandlungspunkt).

Man bestimmt nun aus dieser Lösung die Konzentration von A und B und findet auf diese Weise $\frac{x}{y}$, bei welcher es vollkommen gleichgültig ist, ob die Konzentration gross oder gering ist.

Berechnet man nun den Quotienten:

$$\frac{\frac{x_L}{y_L}}{\frac{X_L}{Y_L}} = f_1,$$

dann weiss man mit vollkommener Sicherheit, dass ohne einige Ausnahmen A stabil sein wird, wenn $f > 1$, und dass B stabil sein wird, wenn $f < 1$.

Es ist bei dieser Methode vollkommen gleichgültig, ob A und B Isomeren oder Polymeren sind, welche molekularen Gewichte man zur Berechnung der Konzentrationsverhältnisse zwischen A und B auch annimmt, ob diese richtig sind oder nicht; dieses tut nichts zur Sache, weil der Faktor f_1 hierdurch keine Änderung erfährt.

4. Beziehung von Dimroth für Isomeren.

Die Beziehung:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G \qquad (1)$$

ist nicht allgemein gültig, und das sieht man sofort ein, weil hier statt $\frac{X_L}{X_L}$, $\frac{L_A}{L_B}$ steht, in welchem L_A die Löslichkeit von A in dem reinen Lösungsmittel angibt. $\frac{L_A}{L_B}$ ist also nicht das Konzentrationsverhältnis zwischen A und B in der mit A und B gesättigten Flüssigkeit L in Fig. 1, sondern:

$$L_A = \frac{Ca}{Aa} \quad \text{und} \quad L_B = \frac{Cb}{Bb}.$$

Dieser Umstand muss nun hierdurch erklärt werden, dass die Formel von Dimroth nur für den idealen Fall gilt, dass selbst auf den an den festen Phasen gesättigten Lösungen und Dampfphasen die Gesetze der

verdünnten Lösungen anwendbar sind, so dass auch eine gegenseitige Beeinflussung zwischen A und B ausgeschlossen ist.

Es kann also kein Wunder nehmen, dass diese Beziehung von Dimroth eine sehr beschränkte Gültigkeit besitzt. Dem gegenüber steht aber, dass sie für diese idealen Fälle auch mehr aussagen kann.

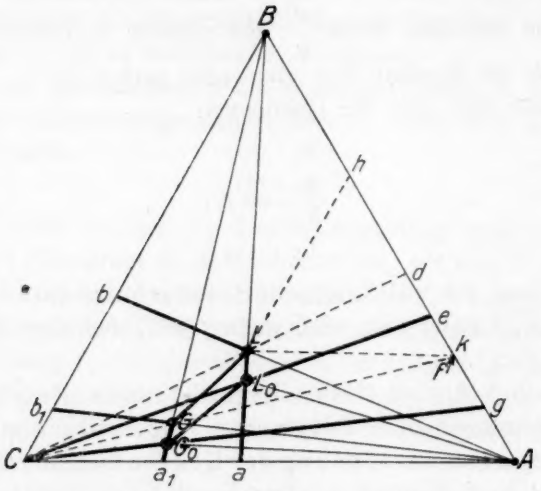


Fig. 2.

Ich will dieses an der Hand von Fig. 2 zeigen, welche ebenso für ein ideales System gilt. Wir sehen, dass diese Figur von Fig. 1 verschieden ist, erstens dadurch, dass die Löslichkeitsisothermen, soweit sie stabil sind, gerade Linien sind. Das sind die Linien, welche die Punkte a bzw. a_1 mit dem Eckpunkt B, und die Punkte b bzw. b_1 mit dem Eckpunkt A verbinden. Dieses besagt, dass die Stoffe A und B, was die Löslichkeit betrifft, einander nicht beeinflussen. Zweitens ist zu bemerken, dass die Isothermen für die innerlichen Flüssigkeits- bzw. Dampfgleichgewichte ebenso gerade Linien sind, weil hier vorausgesetzt ist, dass A und B Isomeren sind. Und drittens ist vorausgesetzt, dass A und B keine Mischkristalle bilden.

Für das innerliche Gleichgewicht in jeder Flüssigkeitsphase gilt also auch in L_0:

$$K_{L_0} = \frac{x_L}{y_L}, \tag{10}$$

und für dasjenige in der koexistierenden Dampfphase G_0:

$$K_{g_0} = \frac{x_g}{y_g}. \tag{11}$$

Wenn nun, wie hier oben vorausgesetzt ist, die Gesetze für die idealen Lösungen und Gase angewendet werden dürfen, wird auch das Gesetz von Henry gültig sein, sowohl was A und was B anbelangt, für alle hier zu betrachtenden koexistierenden Flüssigkeits- und Dampfphasen, gleichgültig ob diese Phasen in innerlichem Gleichgewicht sind oder nicht.

Bedenken wir jetzt, dass für die Anwendung des Henryschen Gesetzes die Konzentrationen pro Volumeinheit angegeben werden müssen, so erhält man folgendes: Besitzt die Flüssigkeit x_L g-Mol A, pro 1 g-Mol total, und nimmt diese Menge von 1 g-Mol ein Volumen von v_L ccm ein, dann ist die Konzentration, pro Liter Lösung berechnet:

$$\frac{1000 x_L}{v_L}.$$

Ist weiter die Konzentration von A in dem koexistierenden Dampf x_g g-Mol, pro 1 g-Mol total, und beträgt das Volumen dieser Quantität von 1 g-Mol Gas, bei der die betrachtete Temperatur und herrschende Dampfspannung v_g ccm ist, so ist also die Konzentration von A in dem Dampf, pro Liter Gasmischung berechnet:

$$\frac{1000 x_g}{v_g}.$$

Wenden wir jetzt das Henrysche Gesetz an, dann können wir schreiben:

$$\frac{\frac{1000 x_L}{v_L}}{\frac{1000 x_g}{v_g}} = \frac{\frac{1000 X_L}{V_L}}{\frac{1000 X_g}{V_g}} \tag{12}$$

und:

$$\frac{\frac{1000 y_L}{v_L}}{\frac{1000 x_g}{v_g}} = \frac{\frac{1000 Y_L}{V_L}}{\frac{1000 X_g}{V_g}}. \tag{13}$$

Gelten nun die Quotienten des ersten Gliedes der Gleichungen (12) und (13) für das Konzentrationsverhältnis der Stoffe A und B in den koexistierenden Phasen L_0 und G_0, welche in innerlichem Gleichgewicht sind, und dabei an festem A gesättigt sind, dann sehen wir also, dass diese Quotienten dem übereinstimmenden Verhältnisse der koexistierenden Phasen L und G gleich sind, welche sich nicht in innerlichem Gleichgewicht befinden und an festem A und B gesättigt sind.

Aus den Gleichungen (12) und (13) folgt nun die Beziehung:

$$\frac{\frac{x_L}{y_L}}{\frac{x_g}{y_g}} = \frac{\frac{X_L}{Y_L}}{\frac{X_g}{Y_g}}, \tag{14}$$

aus welcher man sieht, dass in dem idealen Fall die Faktoren f_1 und f_2 von der Gleichung (6) und (7) gleich werden, so dass die relative Entfernung in der Konzentration, was A und B anbelangt, für die koexistierende Flüssigkeit und Dampfphase L und G in dem Vierphasengleichgewicht des pseudoternären Systems, ebenso gross ist wie die relative Entfernung zwischen dem innerlichen Gleichgewichte L_0 und G_0 in dem binären System.

Gleichung (14) sagt aber in Beziehung zur Fig. 2, dass:

$$\frac{\frac{Be}{Ae}}{\frac{Bg}{Ag}} = \frac{\frac{Bd}{Ad}}{\frac{Bf}{Af}}. \tag{15}$$

Schreiben wir Gleichung (14) nun in der Form:

$$\frac{x_L}{y_L} = \frac{X_r}{Y_L} \cdot \frac{x_g}{y_g} : \frac{X_g}{Y_g}, \tag{16}$$

und nennen wir:

$$\frac{x_g}{y_g} : \frac{X_g}{Y_g} = G, \tag{17}$$

dann bekommen wir:

$$\frac{x_L}{y_L} = \frac{X_L}{Y_L} \cdot G, \tag{17}$$

indem Dimroth schrieb:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G, \tag{18}$$

Hier geben aber X_L und Y_L die Konzentration von A und B in die Lösung L (vgl. Fig. 2) an, welche an A und B gesättigt ist, indem L_A und L_B die Sättigungskonzentrationen von A bzw. B in das reine Lösungsmittel darstellen. Im allgemeinen sind diese natürlich nicht dieselbe Grösse, aber wenn, wie in dem idealen Fall, die Stoffe A und B ihre Löslichkeit nicht beeinflussen, dann ist dieses wohl der Fall, wie auch aus Fig. 2 ersichtlich ist, denn daraus folgt sofort, dass:

$$L_A = \frac{Ca}{Aa} = \frac{Bd}{Ad} = \frac{X_L}{Y_L}, \tag{19}$$

so dass die Formel von Dimroth für den idealen Fall vollkommen richtig ist.

Zum Schluss muss hier noch erwähnt werden, dass im

Gegensatz zur Gleichung (6) der Quotient $\frac{x_L}{y_L}$ in der Gleichung (17) und $\frac{C_A}{C_B}$ in der Gleichung (18) das Konzentrationsverhältnis zwischen A und B in einer willkürlichen Lösung ist, in welcher A und B sich in innerlichem Gleichgewicht befinden.

5. Beziehung für den Fall von Polymerie.

Bis jetzt haben wir vorausgesetzt, dass A und B Isomeren sind, doch dieselben Betrachtungen sind für den Fall von Polymerie anwendbar. Setzen wir voraus, dass B ein Polymer von A ist, und dass das innerliche Gleichgewicht dargestellt wird durch:

$$B \rightleftarrows 2A,$$

dann kann man die soeben gegebene Ableitung auch hier anwenden. Allein man soll den Umstand in Betracht ziehen, dass zum Enthalten einer Beziehung, welche der Gleichung (16) analog ist, d. h. in welcher der Ausdruck für die Gleichgewichtskonstanten in der Flüssigkeits- und Gasphase vorkommt, man das Gesetz von Henry auf die Konzentrationen von A und B anwenden muss, welche in der Gleichung für die Gleichgewichtskonstante vorkommen.

Man betrachtet also die Konzentrationen x^2 von A und y von B. Auf diese Weise bekommt man dann die Beziehung:

$$\frac{x_L^2}{y_L} = \frac{X_L^2}{Y_L} \cdot \frac{x_g^2}{y_g} : \frac{X_g^2}{Y_g}. \tag{20}$$

Diese Gleichung sagt wohl dasselbe aus wie Gleichung (16), welche für Isomeren gilt, aber ihre Form ist verschieden. Natürlich ist auch diese Gleichung nur für den idealen Fall anzuwenden und nur dann kann sie in der Form:

$$\frac{x_L^2}{y_L} = \frac{X_L^2}{Y_L} \cdot h \tag{21}$$

geschrieben und angewendet werden, um festzustellen, welche Modifikation bei einer bestimmten Temperatur die stabile ist. Dieses ist nur allein dann möglich, wenn man die Grösse der verschiedenen Molekülarten kennt. Jetzt zeigt sich deutlich der grosse Vorteil von Gleichung (6), weil diese angewendet werden kann, ohne dass man die Molekülgrösse von A und B kennt.

Ich habe hier versucht, das Problem so einfach wie möglich zu behandeln. Jetzt werde ich die hier betrachteten Beziehungen auf thermodynamischem Wege ableiten.

6. Ableitung der Beziehung für den Zusammenhang zwischen den Sättigungskonzentrationen und denjenigen des innerlichen Gleichgewichts.

Jetzt wollen wir den Fall betrachten, dass in einer homogenen Phase, einer Gasphase oder einer Lösung bei einer bestimmten Temperatur und Druck zwischen zwei Molekülarten eines Stoffes das folgende Gleichgewicht besteht:

$$\nu_1 A \rightleftarrows \nu_2 B. \tag{22}$$

Weiter setzen wir voraus, dass in zwei abgetrennten Räumen bei derselben Temperatur die festen Stoffe A und B im Gleichgewicht mit ihrem gesättigten Dampf bzw. Lösung sind, also:

$$A_s \rightleftarrows A_G, \tag{23}$$

$$B_s \rightleftarrows B_G. \tag{24}$$

Jetzt wollen wir uns denken, dass ν_1 Mol festes A über die homogene Phase, welche eine Gas- bzw. Flüssigkeitsphase ist, in ν_2 Mol festes B umgesetzt werden.

Bei dem ersten Prozess, den wir jetzt näher betrachten werden, denken wir uns, dass die homogene Phase eine Gasphase ist, in welcher innerliches Gleichgewicht herrscht, und bei dem zweiten Prozess wird vorausgesetzt, dass die homogene Phase eine Lösung ist, in welcher die Molekülarten A und B ebenfalls in innerlichem Gleichgewicht sind. In beiden Fällen muss natürlich die Zunahme des molekularen Potentials $\Sigma \nu \mu$ dieselbe sein.

Bevor wir jetzt zu dem ersten Prozess übergehen, will ich erstens darauf hinweisen, dass für die Zunahme des molekularen Potentials oder:

$$\Sigma(\nu\mu)_s = \nu_2 \mu_{s_B} - \nu_1 \mu_{s_A} \tag{25}$$

geschrieben werden kann:

$$\left.\begin{aligned} \Sigma(\nu\mu)_s = \nu_2\mu_{s_B} - \nu_1\mu_{s_A} = \nu_2\mu_{s_B} - \nu_2\mu_{G_B} + \nu_2\mu_{G_B} \\ - \nu_1\mu_{G_A} + \nu_1\mu_{G_A} - \nu_1\mu_{s_A}, \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

in welcher μ_{G_A} und μ_{G_B} die molekularen Potentiale von A und B in dem gesättigten Dampf darstellen.

Für das heterogene Gleichgewicht zwischen festem A mit seinem Dampf und festem B mit seinem Dampf gelten die Beziehungen:

$$\mu_{s_B} = \mu_{G_B} \quad \text{oder} \quad \nu_2\mu_{s_B} = \nu_2\mu_{G_B} \tag{27}$$

und:

$$\mu_{s_A} = \mu_{G_A} \quad \text{oder} \quad \nu_1\mu_{s_A} = \nu_1\mu_{G_A}. \tag{28}$$

Durch Kombination von (26) mit (27) und (28) bekommen wir dann:

$$\Sigma(\nu\mu)_s = \nu_2\mu_{G_B} - \nu_1\mu_{G_A}. \tag{29}$$

Geben wir jetzt die innerlichen Gleichgewichtspotentiale von gasförmigem A und B an mit:

$$\mu'_{G_A} \text{ und } \mu'_{G_B},$$

dann wird bei innerlichem Gleichgewicht:

$$\nu_1 \mu'_{G_A} = \nu_2 \mu'_{G_B},$$

so dass wir statt (29) auch schreiben können:

$$\Sigma(\nu\mu)_s = \nu_2 \mu_{G_B} - \nu_2 \mu'_{G_B} + \nu_1 \mu'_{G_A} - \nu_1 \mu_{G_A}, \tag{30}$$

in welcher dann $\nu_2 \mu_{G_B} - \nu_2 \mu'_{G_B}$ die Arbeit darstellt, welche gegeben oder gewonnen wird, wenn wir ν_2 Mol gasförmiges B, welche die Mol Potentiale des gesättigten Dampfes besitzen, die Gleichgewichtspotentiale geben, und so stellt $\nu_1 \mu'_{G_A} - \nu_1 \mu_{G_A}$ die Arbeit vor, welche gegeben oder gewonnen wird, wenn ν_1 Mol gasförmiges A von dem Gleichgewichtspotential auf das Potential des gesättigten Dampfes gebracht werden. Diese Arbeiten sind leicht zu berechnen.

Dazu gehen wir von der Gleichung aus:

$$d\mu = -\eta\, dT + v\, dp,$$

also: $$(d\mu)_T = v\, dp,$$

oder: $$(\mu)_T = \int v\, dp = RT \ln p + C,$$

woraus folgt, dass: $$\mu'_{G_A} = RT \ln p'_A + C \tag{31}$$

und: $$\mu_{G_A} = RT \ln p_A + C, \tag{32}$$

oder: $$\mu'_{G_A} - \mu_{G_A} = RT \ln \frac{p'_A}{p_A} = RT \ln \frac{C'_{A_G}}{C_{A_G}}, \tag{33}$$

also: $$\nu_1 \mu'_{G_A} - \nu_1 \mu_{G_A} = \nu_1 RT \ln \frac{C'_{A_G}}{C_{A_G}}. \tag{34}$$

Auf dieselbe Weise bekommen wir für:

$$\nu_2 \mu_{G_B} - \nu_2 \mu'_{G_B} = \nu_2 RT \ln \frac{C_{B_G}}{C'_{B_G}}, \tag{35}$$

so dass Gleichung (30) jetzt die folgende Form annimmt:

$$\Sigma(\nu\mu)_S = \nu_2 RT \ln \frac{C_{B_G}}{C'_{B_G}} + \nu_1 RT \ln \frac{C'_{A_G}}{C_{A_G}}. \tag{36}$$

Jetzt können wir dieselben Betrachtungen für den Fall anwenden, dass die homogene Phase, in welcher innerliches Gleichgewicht herrscht, eine Lösung ist (zweiter Prozess); dann bekommen wir statt Gleichung (36):

$$\Sigma(\nu\mu)_S = \nu_2 RT \ln \frac{C_{B_L}}{C'_{B_L}} + \nu_1 RT \ln \frac{C'_{A_L}}{C_{A_L}}. \tag{37}$$

Weil jetzt $\Sigma(\nu\mu)_S$ in beiden Fällen gleich gross ist, wird das zweite Glied von Gleichung (36) dem zweiten Glied von Gleichung (37) gleich sein.

Aus den Gleichungen (36) und (37) folgt dann, dass:

$$\frac{C_{A_L}^{'\nu_1}}{C_{B_L}^{'\nu_2}} = \frac{C_{A_L}^{\nu_1}}{C_{B_L}^{\nu_2}} \cdot \frac{C_{A_g}^{'\nu_2}}{C_{B_g}^{'\nu_2}} : \frac{C_{A_g}^{\nu_1}}{C_{B_g}^{\nu_2}}. \tag{38}$$

Die mit Akzenten versehenen Konzentrationen geben die innerlichen Gleichgewichtskonzentrationen an, und diejenigen ohne Akzente die Sättigungskonzentrationen. Setzen wir voraus, dass es sich um Isomeren handelt, dann ist:

$$\nu_1 = \nu_2 = 1,$$

also:

$$\frac{C'_{A_L}}{C'_{B_L}} = \frac{C_{A_L}}{C_{B_L}} \cdot \frac{C'_{A_g}}{C'_{B_g}} : \frac{C_{A_g}}{C_{B_g}}, \tag{39}$$

diese Gleichung ist dieselbe wie Gleichung (16).

Kommt der Fall von Polymerie vor, und ist z. B.:

$$\nu_1 = 2 \quad \text{und} \quad \nu_2 = 1,$$

dann geht die allgemeine Gleichung (38) über in:

$$\frac{C'^2_{A_L}}{C'_{B_L}} = \frac{C^2_{A_L}}{C_{B_L}} \cdot \frac{C'^2_{A_g}}{C'_{B_g}} : \frac{C^2_{A_g}}{C_{B_g}}. \tag{40}$$

Diese Gleichung ist wieder dieselbe wie Gleichung (20).

7. Scheinbarer Widerspruch zwischen Theorie und Praxis.

Dimroth[1]), der die Gleichung auf folgende Weise schrieb:

$$\frac{C'_{A_L}}{C'_{B_L}} = \frac{C_{A_L}}{C_{B_L}} G, \tag{41}$$

hat darauf hingewiesen, dass, weil die Richtung der Isomeration ausschliesslich von dem Faktor G abhängig ist, diese Grösse unabhängig von der Natur des Lösungsmittels sein muss.

Dieses, sagt Dimroth, widerspricht der Erfahrung, denn es ist bekannt, dass Isomeren durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln ineinander transformiert werden können.

Anlässlich dieser Äusserung Dimroths muss ich bemerken, dass erstens nur dann von einer Prüfung der Formel (41) die Rede sein kann, wenn man von einer an A und B gesättigten Lösung in Kontakt mit den zwei festen Phasen ausgeht. Nur in einem Falle wird

[1]) Lieb. Ann. **377**, 127 (1910).

dann in diesem Zustande keine Änderung auftreten, nämlich wenn die Temperatur des Systems gerade die Umwandlungstemperatur der zwei festen Phasen ist. In allen anderen Fällen wird unabhängig von dem Lösungsmittel eine Transformation stattfinden, bei welcher die metastabile feste Modifikation verschwindet und die stabile übrig bleibt. Es gibt natürlich einige Systeme, bei welchen diese Transformation langsam verläuft, aber dann muss man versuchen den Prozess katalytisch zu beschleunigen. Wenn man, auf diese Weise arbeitend, Abweichungen findet, wird dieses ohne Zweifel dem zugeschrieben werden müssen, dass man in nicht-idealen Fällen, oder in dem Fall von Polymeren Gleichung (41) anwendet. Dass die Praxis in der Tat mit der Theorie in Übereinstimmung ist, wird man in diesem Falle auf einfache Weise zeigen können, durch die allgemein geltende Beziehung (27):

$$\frac{x_{L_1}}{y_L} = f_1 \frac{X_L}{Y_L}$$

auf die oben angegebene Weise anzuwenden.

Dass man Isomere durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln ineinander umsetzen kann, ist eine ganz andere Erscheinung. Man will damit auch nur sagen, dass, wenn man z. B. die α-Form in ein bestimmtes Lösungsmittel löst, und dann die Lösung auf die eine oder andere Weise zur Kristallisation bringt, die β-Form zum Vorschein kommt, während mit einem anderen Lösungsmittel das umgekehrte stattfindet.

Was man hier wohl erwägen muss, ist, dass die hier besprochene Formel sich auf Gleichgewichte bezieht, während die letztgenannte Erscheinung von Kernzahl und von spontaner Kristallisation abhängig ist.

Ich habe diese Frage schon früher ausführlich auseinandergesetzt[1]), so dass ich hier nur mit einigen Worten darauf zurückkommen will.

Setzen wir voraus, dass bei einer bestimmten Temperatur und Druck die Lage der Löslichkeitsisothermen aL und bL und diejenige von der Linie für das innerliche Gleichgewicht in der Flüssigkeitsphase so liegt wie in Fig. 3 angegeben, dann sieht man sofort ein, dass aus einer übersättigten Lösung, in welcher A und B in innerlichem Gleichgewicht sind, sich die stabile Modifikation A_0 oder die metastabile B_0 wird absetzen können. Die Flüssigkeit L_0 ist nämlich die stabile gesättigte Lösung, welche mit A_0 koexistiert, indem L_0' die metastabile

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 305 (1913).

gesättigte Lösung ist, welche mit B_0 im Gleichgewicht ist. Liegen die Lösungen L_0 und L_0' unter dem Punkt L, d. h. enthalten L_0 und L_0' mehr von der Pseudokomponente A als L, und befinden diese Punkte sich, wie in Fig. 1, ziemlich stark nach der B-Seite, dann wird es vorkommen können, dass zufolge der grösseren Konzentration an B als an A, die Kernzahl für die metastabile Modifikation B_0 zuerst

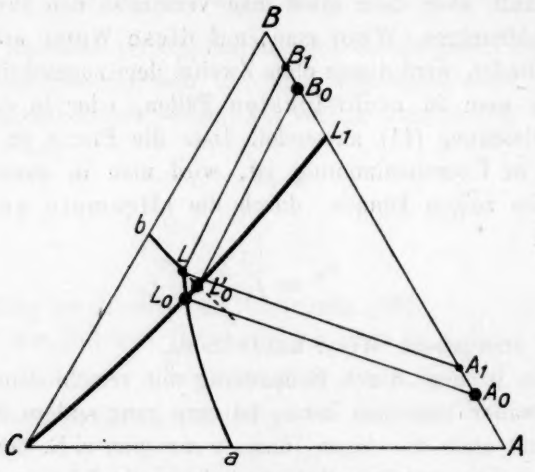


Fig. 3.

den Wert erreicht, bei welchem spontane Kristallisation auftritt. In diesem Falle setzt sich also aus der übersättigten Lösung die metastabile Modifikation B_0 ab. Ist nun unter den gegebenen Umständen die Umsetzungsgeschwindigkeit gering, so bleibt die auskristallisierte metastabile Modifikation bestehen.

Ist die Lage diejenige, die Fig. 1 angibt, so ist es also sehr gut möglich, dass, wenn man die stabile Modifikation A_0 in C bei höherer Temperatur löst, d. h. bei einer solchen Temperatur, dass das innerliche Gleichgewicht sich ganz oder ungefähr einstellt, bei Abkühlung der Lösung sich die metastabile Form B_0 absetzt.

Bei dem einen Lösungsmittel kann die Lage so sein, wie hier in Fig. 1 angegeben, während diese Lage beim Gebrauch eines anderen Lösungsmittels weniger einseitig sein kann, und darin liegt wahrscheinlich die Erklärung der Tatsache, dass mittels des einen Lösungsmittels die metastabile Modifikation erhalten werden kann, indem ein anderes Lösungsmittel immer die stabile Modifikation liefert.

Liegt die Linie für das innerliche Gleichgewicht wie Fig. 4 angibt, also oberhalb L, d. h. ist bei der betrachteten Temperatur B_0 stabil

und liegen L_0 und L_0' stark an der A-Seite, dann ist, aus demselben Grund möglich, dass, wenn man B_0 in C löst, aus der übersättigten Lösung bei niedriger Temperatur sich die metastabile Modifikation A_0 absetzt.

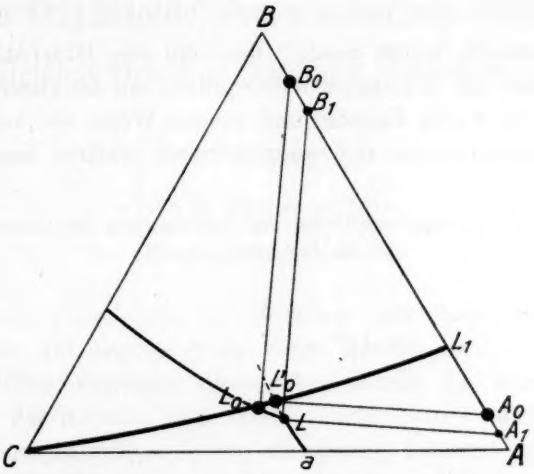


Fig. 4.

Wo sich diese Erscheinung vorfindet, wird es ein interessantes Problem sein, die Lage der Punkte L, L_0, L_0' bei einer bestimmten Temperatur zu bestimmen, um auf diese Weise zu untersuchen, inwieweit die hier gegebene Erklärung die richtige ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Übersicht von organischen Pseudosystemen gegeben.

2. Es wurden binäre-pseudoternäre Systeme betrachtet, welche aus einem allotropen Stoffe mit einem Lösungsmittel bestehen.

3. An der Hand einer graphischen Darstellung wurde eine allgemein gültige Beziehung abgeleitet, mittels welcher sowohl bei Isomeren wie bei Polymeren auf äusserst einfache Weise festgestellt werden kann, welche Modifikation die stabile ist.

4. Es wurde an der Hand einer zweiten graphischen Darstellung gezeigt, dass die Beziehung von Dimroth nur eine sehr beschränkte Gültigkeit besitzt, weil diese Beziehung, welche nur für Isomeren gilt, und allein für den Fall richtig ist, dass die Stoffe A und B ihre Löslichkeit nicht beeinflussen.

5. An der Hand dieser sehr einfachen Betrachtungen wurde ebenfalls die Beziehung für den Fall von Polymerie gegeben.

6. Weiter wurde das Problem thermodynamisch betrachtet und die Beziehung für den Fall von Isomerie und Polymerie streng abgeleitet.

7. Schliesslich wurde gezeigt, dass die von Dimroth genannten Isomerisationen nur scheinbare Widersprüche mit der Theorie darstellen können, und es wurde dargetan, auf welche Weise die von Dimroth genannten Erscheinungen sich wahrscheinlich erklären lassen.

Amsterdam, Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Universität.
Im Juli 1916.

Die Oxyhaloide der alkalischen Erden.

Gleichgewichte in ternären Systemen. I.

Von

J. Milikan[1]).

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 8. 16.)

In vielen Fällen gibt die Wirkung von Basen wie $Ca(OH)_2$, $Ba(OH_2)$ usw. auf normale Salze vieler Metalle die Bildung basischer Salze. Bisweilen entstehen diese schon durch die Einwirkung von Wasser auf das normale Salz. Die basischen Salze, welche sich dabei bilden, sind nur in einigen Fällen kristallisiert; meistens sind es amorphe Stoffe, deren Zusammensetzung abhängig ist von Temperatur und Konzentration der Lösung, aus welcher sie sich abscheiden. Dazu kommt noch, dass die meisten basischen Salze von Wasser zerlegt werden, wodurch es nicht möglich ist, die anhaftende Mutterlauge mit Wasser auszuwaschen, ohne die Verbindung zu zerlegen. Sehr begreiflich ist es, dass die Untersuchung dieser Verbindungen immer grosse Schwierigkeiten gemacht hat. Kein Wunder also, dass bei Abwesenheit eines bestimmten Prinzips, über die basischen Salze viele Widersprüche in der Literatur zu finden sind und dass die Anzahl der Verbindungen, welche verschiedene Untersucher meinten gefunden zu haben, sehr gross ist.

Zum Beispiel werden, ausser mehreren normalen und sauren Sulfaten, 21 basische Ferrisulfate angegeben, darunter solche mit sehr komplizierten Formeln. Später fanden Cameron und Robinson[2]) bei der Untersuchung des Gleichgewichtes $Fe_2O_3—SO_3—H_2O$ kein einziges basisches Salz, nur ein hydratiertes normales Sulfat $Fe_2O_3.3SO_3.10H_2O$ und ein hydratiertes sauersulfat $Fe_2O_3.4SO_3.10H_2O$ nebst einer Reihe fester Lösungen.

Man würde die Anzahl dieser Beispiele sehr vermehren können, denn es gibt vielleicht kein Gebiet, das so viele zweifelhafte und sogar ganz wertlose Angaben hat wie das der basischen Salze. Die Unter-

[1]) Dissertation, Leiden 1914.

[2]) Journ. Phys. Chem. **11**, 641 (1907).

sucher haben gewiss ganz oder teilweise zerlegte Materialien analysiert, und so ist die grosse Verschiedenheit basischer Salze, die in der Literatur angegeben sind, sehr erklärbar.

Wir haben nun in der Restmethode von Schreinemakers[1]) ein Mittel, um die Zusammensetzung eines festen Stoffes zu bestimmen, welcher in Gleichgewicht ist mit einer Flüssigkeit von bekannter Zusammensetzung, ohne dass es nötig ist, die Mutterlauge zu entfernen. So können durch systematische Untersuchung ternärer Gleichgewichte in vielen Fällen die Zusammensetzung und die Eigenschaften der verschiedenen möglichen basischen Salze bestimmt werden. Ich habe nun mehrere Gleichgewichte untersucht mit der Absicht, die Zusammensetzung der Oxyhaloide der alkalischen Erde zu bestimmen. Schon früher sind vorläufige Resultate über einige der untersuchten Gleichgewichte mitgeteilt worden[2]).

Die Calciumoxyhaloide.

Das System Wasser—$CaO-CaCl_2$.

In der Literatur findet man die folgenden basischen Calciumchloride:

$CaCl_2 . 3\,CaO . 14\,H_2O$[3]), $CaCl_2 . 2\,CaO . H_2O$[4]), $CaCl_2 . 3\,CaO . 15\,H_2O$[5]), $CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$[6]) und $CaCl_2 . 3\,CaO . 3\,H_2O$[7]).

Ich fand bei der Untersuchung des Gleichgewichtes $H_2O—CaO—CaCl_2$ drei basische Salze, nämlich:

1. $CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$, wie Ditte[6]) schon früher fand,
2. $CaCl_2 . CaO . 2H_2O$ oder $Ca\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} . {}^1/_2 H_2O$,
3. $CaCl_2 . CaO . 5(4)H_2O$ oder $Ca\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} . 2(1\,{}^1/_2) H_2O$. (?)

Die Zusammensetzung dieses dritten basischen Salzes steht nicht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 81 (1893).

[2]) F. A. Schreinemakers en J. Milikan, Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Mai 1912, S. 83.

[3]) Jahresber. S. 299 (1850).

[4]) Schweigg. Journ. **29**, 155.

[5]) Chem. News **30**, 280 (1874); Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 34 (1893).

[6]) Compt. rend. **91**, 576 (1880).

[7]) Ann. Chim. Phys. [6] **3**, 66 (1884); Compt. rend. **92**, 1452.

ganz fest. Bei der Behandlung des Gleichgewichtes komme ich hierauf zurück.

Die Isothermen dieses Systems sind für 10, 25, 40, 48 und 50° ganz oder zum Teil bestimmt.

Bei 10° treten als feste Phasen auf: $Ca(OH)_2$, $CaCl_2 . 6H_2O$ und die Calciumoxychloriden $CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$ und $CaCl_2 . CaO . 2H_2O$.

In Tabelle 1 sind die Bestimmungen zusammengestellt, während Fig. 1 die Isotherme schematisch darstellt.

Die Isotherme von 10° besteht also aus vier Sättigungskurven:

1. die Sättigungskurve ab von $Ca(OH)_2 = H$,
2. „ „ bc „ $CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O = D_{1.3.16}$,
3. „ „ cd „ $CaCl_2 . CaO . 2H_2O = D_{1.1.2}$,
4. „ „ de „ $CaCl_2 . 6H_2O = Ca_6$.

Da $Ca(OH)_2$ in Wasser und in wässerigen Lösungen von $CaCl_2$ nur wenig löslich ist ($\pm 0{\cdot}1\%$ CaO), muss Punkt a und die ganze Isotherme in der Nähe der Seite $W — CaCl_2$ liegen. Um jedoch die Figur übersichtlicher zu machen, hahen wir die ganze Isotherme etwas entfernter von $W — CaCl_2$ gezeichnet.

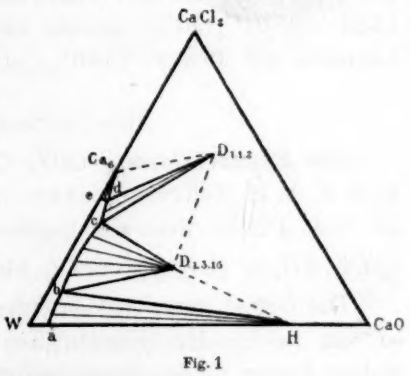


Fig. 1

Die Punkte b, c und d sind die mit $Ca(OH)_2 + D_{1.3.16}$, bzw. $D_{1.3.16} + D_{1.1.2}$ und $D_{1.1.2} + Ca_6$ gesättigten Lösungen.

Die Gerade $W — D_{1.3.16}$ durchschneidet die Kurve ab, so dass das basische Salz $D_{1.3.16}$ von Wasser, unter Bildung eines Gemisches von $H + D_{1.3.16}$, zersetzt wird.

Ebenso wird das basische Salz $D_{1.1.2}$ von Wasser zersetzt, da die Gerade $W — D_{1.1.2}$ nicht die Kurve cd, sondern die Kurve bc durchschneidet. Fügt man wenig Wasser zum $D_{1.1.2}$, dann bekommt man Lösung $c + D_{1.1.2} + D_{1.3.16}$. Ist so viel Wasser zugefügt, dass das Komplex innerhalb des Sektors $bcD_{1.3.16}$ liegt, dann wird das Oxychloride $D_{1.1.2}$ ganz zersetzt in eine Lösung der Kurve bc und das feste $D_{1.3.16}$.

Wenn der Komplex innerhalb des Dreiecks $bHD_{1.3.16}$ gelangt, so bildet sich $H + D_{1.3.16}$ + Lösung b; bei weiterem Wasserzusatz bekommt man H + Lösung der Kurve ab und endlich ungesättigte Lösungen.

Tabelle 1.

System Wasser—CaO—$CaCl_2$. Temperatur 10°.

Zusammenstellung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	$\%_0 CaO$	$\%_0 CaCl_2$	$\%_0 CaO$	$\%_0 CaCl_2$	
1[1])	0·130	0	—	—	$Ca(OH)_2$
2	0·102	15·46	16·11	17·30	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
3	0·102	15·21	17·53	17·28	„
4	0·110	26·30	17·20	22·25	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
5	0·115	32·38	19·58	23·79	„
6	0·140	34·60	11·75	28·50	„
7	0·151	35·94	8·16	36·00	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
8	0·151	35·93	4·49	38·84	„
9	0·106	38·23	11·09	44·49	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
10	0·126	38·45	5·41	41·00	„
11[2])	0	39·40	—	—	$CaCl_2 . 6H_2O$

Hieraus folgt, dass beide Oxychloriden von Wasser zersetzt werden; das $D_{1.3.16}$ ist bei 10° ohne Zersetzung löslich, wenn die Lösung 15·33 — 35·94 $\%_0$ $CaCl_2$ enthält; für das $D_{1.1.2}$ ist dies der Fall für Lösungen mit 35·94 — 39·40 $\%_0$ $CaCl_2$.

Die Isotherme von 25°.

Das System Wasser—CaO—$CaCl_2$ ist für 25° schon früher von Prof. F. A. H. Schreinemakers und Th. Figee[3]) untersucht worden. Als feste Phasen werden angegeben:

$CaCl_2 . 6H_2O$, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2 . CaO . 2H_2O$ und $CaCl_2 . 4CaO . 14H_2O$.

Das Gebiet dieses letzten Oxychlorides ist aber bei 25° sehr klein, so dass infolge der geringen Konvergenz der Konjugationslinien ein kleiner Fehler in der Zusammensetzung der festen Phase möglich ist. Da das Gebiet dieses Oxychlorides sich nach niedrigen Temperaturen ausbreitet, konnte ich die Zusammensetzung dieser Verbindung mit Genauigkeit bestimmen. Wie schon angegeben ist, fand ich dafür:

$$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O.$$

Tabelle 2 gibt die Bestimmungen der genannten Untersuchung.

Die Isotherme von 40°.

Tabelle 3 ist eine Zusammenfassung der Analysen, während die Isotherme in Fig. 2 schematisch angegeben wird.

---

[1]) Herzfeld, Z. Ver. Rübenzucker ind., 1897, 818; Ref. C. 1897, II, 932.

[2]) Roozeboom, Rec. 8, 1 (1889).

[3]) Chem. Weekbl. 683 (1911).

Tabelle 2.

System Wasser—CaO—$CaCl_2$. Temperatur 25°[1]).

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % CaO	der Lösung % $CaCl_2$	des Restes % CaO	des Restes % $CaCl_2$	Feste Phase
1	0·101	5·02	29·10	3·17	$Ca(OH)_2$
2	0·115	10·00	27·93	6·42	„
3	0·128	12·94	25·20	8·72	„
4	0·140	15·14	29·23	9·43	„
5	0·145	17·20	24·29	11·92	„
6	0·148	18·15	22·56	17·30	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
7	0·152	18·01	17·04	18·09	„
8	0·147	21·02	15·03	20·15	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$
9	0·146	23·80	12·57	22·02	„
10	0·147	24·33	15·97	22·06	„
11	0·170	28·37	11·97	24·99	„
12	0·180	29·54	6·19	27·63	„
13	0·225	32·67	11·00	28·06	„
14	0·245	33·21	10·60	29·13	$CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
15	0·254	33·72	5·08	34·65	„
16	0·173	34·36	7·72	40·49	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
17	0·060	38·61	9·84	43·37	„
18	0·048	41·32	9·50	45·39	„
19	0·030	44·30	5·34	46·53	„
20	0·022	44·51	1·50	47·17	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O + CaCl_2 . 6H_2O$
21	0·036	44·69	0·77	48·39	„
22[2])	0	44·77	—	—	$CaCl_2 . 6H_2O$

Tabelle 3.

System Wasser—CaO—$CaCl_2$. Temperatur 40°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % CaO	der Lösung % $CaCl_2$	des Restes % CaO	des Restes % $CaCl_2$	Feste Phase
1[3])	0·104	0	—	—	$Ca(OH)_2$
2	0·455	29·38	21·35	21·24	„
3	0·609	31·93	14·19	28·85	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
4	0·571	31·90	12·15	30·70	„
5	0·580	31·86	12·68	39·29	„
6	0·055	49·97	5·84	51·82	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O + CaCl_2 . 4H_2O$
7[4])	0	51·18	—	—	$CaCl_2 . 4H_2O$

[1]) Schreinemakers u. Figee, Chem. Weekbl. 1911, S. 683.

[2]) Bakhuis Roozeboom, Rec. 8, 1 (1889).

[3]) Herzfeld, loc. cit.

[4]) Roozeboom, loc. cit.

Bei 40° können als feste Phasen auftreten: $Ca(OH)_2$, $CaCl_2.CaO.2H_2O$ und $CaCl_2.4H_2O$. Das bei 10 und 25° bestehende Oxychlorid:

$$CaCl_2.3CaO.16H_2O$$

ist also bei 40° verschwunden.

Die Isotherme von 40° besteht aus:

1. die Sättigungskurve ab von $Ca(OH)_2 = H$,
2. „ „ bc „ $CaCl_2.CaO.2H_2O = D_{1.1.2}$,
3. „ „ cd „ $CaCl_2.4H_2O = Ca_4$.

Aus der Betrachtung der Isothermen ergibt sich, dass das Gebiet des $D_{1.1.2}$ sich nach höheren Temperaturen ausbreitet.

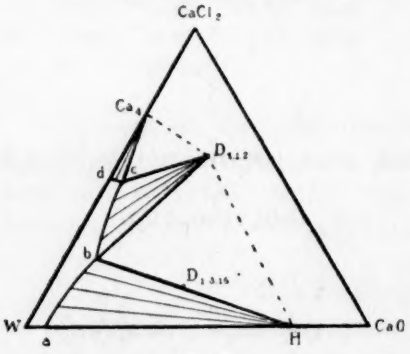


Fig. 2

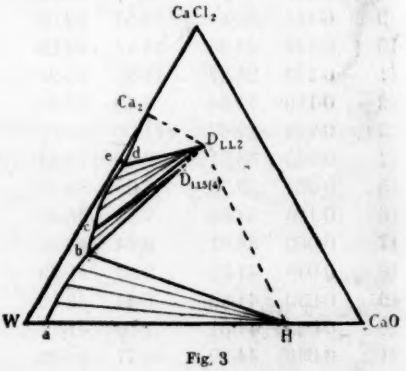


Fig. 3

Wie man aus Fig. 2 sieht, liegt $D_{1.3.16}$ auf der Geraden bH; bei 40° muss das Oxychlorid $D_{1.3.16}$ sich zersetzen in Lösung b gesättigt an H.

Das Oxychlorid $D_{1.1.2}$ wird auch bei 40° durch Wasser zersetzt; dabei entsteht sogleich die mit $H + D_{1.1.2}$ gesättigte Lösung b.

Die Isotherme von 45°.

In Tabelle 4 sind die Bestimmungen zusammengestellt, während Fig. 2 auch diese Isotherme schematisch darstellt.

Als feste Phasen treten bei 45° auf: $Ca(OH)_2$, $CaCl_2.2H_2O = Ca_2$ und $CaCl_2.CaO.2H_2O = D_{1.1.2}$.

Die Isotherme von 50°.

Die Lage der Isotherme ist mit Hilfe der Tabelle 5 in ein Dreieck einzutragen (Fig. 3). Bei dieser Temperatur treten als feste Phasen auf: $Ca(OH)_2$, $CaCl_2.5(4)H_2O = D_{1.1.5(4)}$, $CaCl_2.CaO.2H_2O = D_{1.1.2}$ und $CaCl_2.2H_2O = Ca_2$.

Tabelle 4.

System Wasser—CaO—$CaCl_2$. Temperatur 45°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % CaO	der Lösung % $CaCl_2$	des Restes % CaO	des Restes % $CaCl_2$	Feste Phase
1[1])	0·100	0	—	—	$Ca(OH)_2$
2	0·621	31·72	8·87	32·59	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
3	0·634	31·95	13·33	29·57	„
4	0·442	35·87	6·45	39·84	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
5	0·069	38·12	6·25	41·59	„
6	0·074	43·31	4·18	45·27	„
7	0·047	52·10	1·19	52·63	„
8	0·121	56·96	0·48	62·08	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O + CaCl_2 . 2H_2O$
9	0	57·19	—	—	$CaCl_2 . 2H_2O$

Tabelle 5.

System Wasser—CaO—$CaCl_2$. Temperatur 50°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % CaO	der Lösung % $CaCl_2$	des Restes % CaO	des Restes % $CaCl_2$	Feste Phase
1[1])	0·096	0	—	—	$Ca(OH)_2$
2	0·112	4·08	8·18	3·59	„
3	0·114	9·03	8·37	8·28	„
4	0·142	15·02	5·67	13·93	„
5	0·182	19·97	13·74	16·33	„
6	0·538	29·41	5·24	27·49	„
7	0·436	29·57	17·88	22·46	„
8	0·362	29·66	17·01	39·13	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 5(4) H_2O$
9	0·517	29·60	5·88	33·17	$CaCl_2 . CaO . 5(4) H_2O$ (?)
10	0·470	31·70	15·81	40·15	„
11	0·106	35·20	5·56	37·62	„
12	0·113	36·95	18·29	45·16	$CaCl_2 . CaO . 5(4) H_2O + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
13	0·146	36·82	10·06	41·12	„
14	0·124	36·93	13·23	46·35	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O$
15	0·069	39·43	11·24	44·95	„
16	0·051	45·57	6·60	47·43	„
17	0·046	46·42	6·26	47·61	„
18	0·034	47·19	7·66	48·77	„
19	0·046	48·75	11·93	50·40	„
20	0·048	54·03	2·21	58·29	$CaCl_2 . CaO . 2H_2O + CaCl_2 . 2H_2O$
21	0·068	54·07	2·04	61·79	„
22	0	56·95	—	—	$CaCl_2 . 2H_2O$

Die experimentelle Isotherme von 50° besteht also aus vier Kurven:

[1]) Herzfeld, loc. cit.

1. die Sättigungskurve ab von $Ca(OH)_2 = H$,
2. „ „ bc „ $CaCl_2 . CaO . 5(4) H_2O(?) = D_{1.1.5(4)}$,
3. „ „ cd „ $CaCl_2 . CaO . 2H_2O = D_{1.1.2}$,
4. „ „ de „ $CaCl_2 . 2H_2O = Ca_2$.

Bei 50° wurde ein Oxychlorid $D_{1.1.5(4)}$ gefunden. Ich meinte nun, dass vielleicht das Oxychlorid $D_{1.1.2}$ ein metastabiles Salz wäre, das sich in das stabile $D_{1.1.5(4)}$ umwandelt. Es gelang mir aber nicht, diese Umwandlung zu bewirken. Da das Gebiet der Verbindung $D_{1.1.5(4)}$ bei 50° noch sehr klein ist, versuchte ich durch direkte Analyse die Zusammensetzung der festen Phase zu bestimmen; dabei fand ich für diese Verbindung die Zusammensetzung: $CaCl_2 . CaO . 4H_2O$. Um dies näher zu untersuchen, habe ich ein Teil der Isotherme bei 48° bestimmt. Diese Bestimmungen findet man in Tabelle 6; daraus ergibt sich, dass auch bei 48° zwischen den Sättigungskurven von $Ca(OH)_2$ und von $D_{1.1.2}$ eine kleine Kurve von 31·76 bis 32·86% $CaCl_2$ liegt. Es war natürlich noch möglich, mittels der Restmethode die Zusammensetzung der festen Phase zu bestimmen.

Tabelle 6.

System Wasser—CaO—$CaCl_2$. Temperatur 48°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	% CaO	% $CaCl_2$	% CaO	% $CaCl_2$	
1	0·434	31·80	29·35	10·09	$Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 5(4) H_2O$
2	—	31·73	10·27	31·38	„
3	0·320	32·86	9·11	38·98	$CaCl_2 . CaO . 5(4) H_2O + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$

Die Sättigungskurven zweier festen Phasen.

Im System Wasser—Cao—$CaCl_2$ sind mehrere Lösungen im Gleichgewicht mit zwei festen Phasen bestimmt worden. Wenn man die aufgefundenen Gleichgewichte in ein gleichseitiges Dreieck einträgt, dann erhält man eine Zeichnung, wie in Fig. 4 schematisch dargestellt ist.

Man hat die folgenden Sättigungskurven:

bc die Sättigungskurve von Eis + $Ca(OH)_2$,
cf „ „ „ Eis + $CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$,
af „ „ „ Eis + $CaCl_2 . 6H_2O$,
cd „ „ „ $Ca(OH)_2 + CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O$,
de „ „ „ $Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$,
ep „ „ „ $Ca(OH)_2 + CaCl_2 . CaO . 5(4) H_2O(?)$,
dg „ „ „ $CaCl_2 . 3CaO . 16H_2O + CaCl_2 . CaO . 2H_2O$,

fg die Sättigungskurve von $CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O + CaCl_2 . 6\,H_2O$,
eg „ „ „ $CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O + CaCl_2 . CaO . 5(4)\,H_2O$(?),
gh „ „ „ $CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O + CaCl_2 . 6\,H_2O$,
hk „ „ „ $CaCl_2 . CaO . 2\,H_2O + CaCl_2 . 4\,H_2O$,
hm „ „ „ $CaCl_2 . 6\,H_2O + CaCl_2 . 4\,H_2O$,
kn „ „ „ $CaCl_2 . 4\,H_2O + CaCl_2 . 2\,H_2O$.

Versteht man unter T_a usw. die Temperatur, wobei Lösung a usw. auftritt, so ist:

$$T_a = -55^0, \quad T_b = -0{\cdot}15^0, \quad T_d = 38{\cdot}9^0$$

(Umwandlungstemperatur des Oxychlorides $CaCl_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$ thermisch bestimmt)

$$T_g = 3{\cdot}6^0, \quad T_e = +47^0, \quad T_m = 29{\cdot}8^0, \quad T_n = 45{\cdot}3^0.$$

Die Pfeile geben die Richtung steigender Temperatur an.

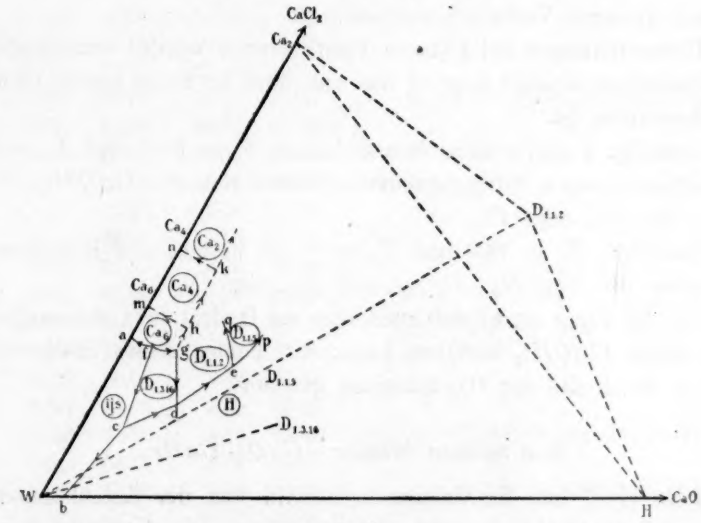


Fig. 4

Die Reaktionen bei Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr sind nun leicht anzugeben:

$$D_{1.3.16} + \text{Eis} \rightleftarrows Ca(OH)_2 + \text{Lösung } c,$$
$$D_{1.3.16} \rightleftarrows D_{1.1.2} + Ca(OH)_2 + \text{Lösung } d.$$

Aus letzter Reaktion geht hervor, dass nach höheren Temperaturen ein Gleichgewicht $D_{1.1.2} + Ca(OH)_2 +$ Lösung (Kurve de) besteht, nach niedrigen Temperaturen die Gleichgewichte $D_{1.3.16} + D_{1.1.2} +$ Lösung (Kurve dg) und $D_{1.3.16} + Ca(OH)_2 +$ Lösung (Kurve dc).

Der Punkt e liegt innerhalb des Dreiecks $H - D_{1.1.2}$ — Lösung e; die Reaktion ist also:

$$D_{1.1.5(4)} \rightleftarrows D_{1.1.2} + Ca(OH)_2 + \text{Lösung } e,$$

$$\left.\begin{array}{l} D_{1.1.5(4)} + D_{1.1.2} + \text{Lösung}, \\ D_{1.1.5(4)} + Ca(OH)_2 + \text{Lösung}, \end{array}\right| \cdot D_{1.1.2} + Ca(OH)_2 + \text{Lösung}.$$

Diese und die vorhergehenden Reaktionen sind aufgestellt worden auf Grund der wahrscheinlichsten Annahme, dass sich die Lösung bei Wärmezufuhr bildet. Die experimentelle Isotherme von 50° gibt aber für die letzte Reaktion gerade das Umgekehrte; nach niedrigen Temperaturen besteht das Gleichgewicht $D_{1.1.2} + Ca(OH)_2 +$ Lösung. Die Lösung sollte sich also nicht bei Wärmezufuhr sondern bei Wärmeabfuhr bilden. Diese befremdende Erscheinung und das kleine Gebiet, das untersucht worden ist, brachten mich dazu, das Oxychlorid $D_{1.1.5(4)}$ nur mit grossem Vorbehalt anzunehmen.

Untersuchungen bei höheren Temperaturen werden entscheiden, ob die Verbindung besteht oder ob die Annahme die Folge unvollkommener Gleichgewichte ist.

Aus Fig. 4 ergibt sich, dass zwischen $T_g = 3{\cdot}6°$ und $T_d = 38{\cdot}9°$ die Isotherme aus 4 Sättigungskurven besteht n. l. von $Ca(OH)_2$, $D_{1.3.16}$, $D_{1.1.2}$ und Ca_6 oder Ca_4.

Zwischen $T_d = 38{\cdot}9$ und $T_e = \pm 47°$ besteht die Isotherme aus 3 Kurven von $Ca(OH)_2$, $D_{1.1.2}$ und Ca_4 oder Ca_2.

Aus der Figur ergibt sich auch, dass ein Hydrat des Calciumchlorides nicht neben $Ca(OH)_2$ bestehen kann; die Felder dieser Stoffe werden nämlich durch die der Oxychloriden getrennt.

Das System Wasser—CaO—$CaBr_2$.

Tassilly[1]) hat ein Calciumoxybromid von der Zusammensetzung $CaBr_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$ bereitet und analysiert. Die Ausbeute war aber sehr klein.

Bei der Untersuchung der Gleichgewichte dieses Systems fand ich ausser diesem Oxybromid noch ein zweites Oxybromid von der Zusammensetzung $3\,CaBr_2 . 4\,CaO . 16\,H_2O$.

Die Isotherme bei 25°.

Bei 25° treten als feste Phasen auf: $Ca(OH)_2$, $CaBr_2 . 6\,H_2O$ und die Oxybromide $CaBr_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$ und $3\,CaBr_2 . 4\,CaO . 16\,H_2O$.

[1]) Ann. Chim. Phys. [7] **17**, 38 (1898); Compt. rend. **119**, 371.

Die Isotherme besteht also aus 4 Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $Ca(OH)_2 = H$,
2. „ „ bc „ $CaBr_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O = D_{1.3.16}$,
3. „ „ cd „ $3\,CaBr_2 . 4\,CaO . 16\,H_2O = D_{3.4.16}$,
4. „ „ de „ $CaBr_2 . 6\,H_2O = Ca_6$.

Die Isotherme kann schematisch durch Fig. 5 dargestellt werden; in Tabelle 7 sind die Bestimmungen zusammengestellt. Es ist leicht einzusehen, dass beide Oxychloride von Wasser zersetzt werden.

Tabelle 7.

System Wasser—CaO—$CaBr_2$. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % CaO	der Lösung % $CaBr_2$	des Restes % CaO	des Restes % $CaBr_2$	Feste Phase
1[1])	0·118	0	—	—	$Ca(OH)_2$
2	0·119	9·28	11·16	7·76	„
3	0·101	13·75	10·61	11·36	„
4	0·115	19·18	11·93	16·02	„
5	0·092	20·72	12·50	23·05	$Ca(OH)_2 + CaBr_2 . 3CaO . 16H_2O$
6	0·102	20·78	10·61	23·16	„
7	0·103	21·80	8·64	24·34	$CaBr_2 . 3CaO . 16H_2O$
8	0·092	22·39	10·16	25·41	„
9	0·089	25·15	12·66	27·82	„
10	0·089	28·21	11·76	28·92	„
11	0·080	32·50	10·06	31·86	„
12	0·080	32·92	12·26	31·23	„
13	0·077	41·36	5·96	38·72	„
14	0·098	44·21	4·44	41·95	„
15	0·132	50·04	3·40	47·31	„
16	0·247	53·39	8·40	45·81	„
17	0·383	54·30	6·53	50·45	$CaBr_2 . 3CaO . 16H_2O + 3CaBr_2 . 4CaO . 16H_2O$
18	0·334	54·15	6·63	49·99	„
19	0·271	55·29	5·85	55·02	$3CaBr_2 . 4CaO . 16H_2O$
20	0·235	56·94	3·37	56·27	„
21	0·199	58·90	6·27	57·38	„
22	0·192	59·48	5·58	57·72	„
23	0·209	60·09	1·67	60·67	$3CaBr_2 . 4CaO . 16H_2O + CaBr_2 . 6H_2O$
24	0	60·07	—	—	$CaBr_2 . 6H_2O$

Auch habe ich thermisch die Umwandlungstemperatur des Oxybromides $CaBr_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$ bestimmt. Bei 49·2° blieb die Temperatur ± 6 Minuten konstant. Wie für das analog zusammengesetzte Calciumoxychlorid wird auch diese Umwandlungstemperatur ein Maximum sein;

[1]) Herzfeld, loc. cit.

das Gebiet des Oxybromides $CaBr_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$ wird sich also nach niedrigeren Temperaturen ausbreiten.

Das System Wasser—CaO—CaI_2.

Tassilly[1]) fand auch ein Calciumoxyjodid $CaI_2 . 3\,CaO . 16\,H_2O$; bei der Untersuchung dieses Systems wurde auch dieses Salz gefunden.

Die Isotherme bei 25°.

Fig. 6 gibt eine schematische Darstellung der Isotherme, während Tabelle 8 eine Zusammenfassung der Analysen ist.

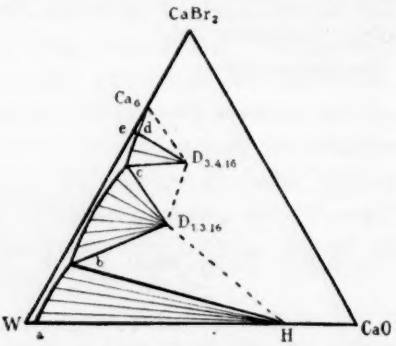


Fig. 5

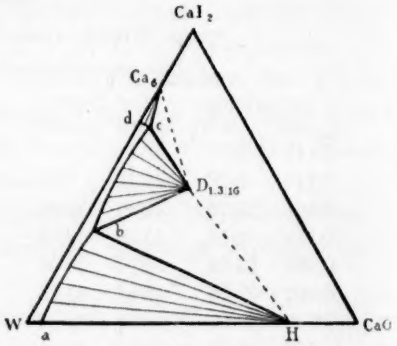


Fig. 6

Tabelle 8.

System Wasser—CaO—CaI_2. Temperatur 25°.
Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % CaO	der Lösung % CaI_2	des Restes % CaO	des Restes % CaI_2	Feste Phase
1[2])	0·118	0	—	—	$Ca(OH)_2$
2	0·076	9·14	17·61	6·94	„
3	0·089	17·42	8·96	15·36	„
4	0·087	25·80	8·49	22·54	„
5	0·097	28·44	9·41	30·79	$Ca(OH)_2 + CaI_2 . 3CaO . 16H_2O$
6	0·089	31·33	9·32	34·34	$CaI_2 . 3CaO . 16H_2O$
7	0·075	33·00	15·54	37·45	„
8	0·064	40·30	13·56	39·81	„
9	0·054	46·37	—	—	„
10	0·055	47·09	9·99	43·09	„
11	0·047	49·70	9·87	45·32	„
12	0·139	59·34	9·34	51·94	„
13	0·587	66·72	3·24	66·80	$CaI_2 . 3CaO . 16H_2O + CaI_2 . 6H_2O$
14	0·553	66·65	0·25	70·90	„
15	0	66·80	—	—	$CaI_2 . 6H_2O$

[1]) loc. cit.
[2]) Herzfeld, loc. cit.

Als feste Phase treten bei 25° auf: $Ca(OH)_2$, $CaI_2 . 6H_2O$ und $CaI_2 . 3CaO . 16H_2O$.

Die Isotherme besteht aus 3 Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $Ca(OH)_2 = H$,
2. „ „ „ bc „ $CaI_2 . 3CaO . 16H_2O = D_{1.3.16}$,
3. „ „ „ cd „ $CaI_2 . 6H_2O = Ca_6$.

Wie die anderen Calciumoxyhaloide wird auch das Oxyjodid $D_{1.3.16}$ von Wasser zersetzt. Wie man aus Tabelle 7 sieht, ist es nur beständig nebst Lösungen mit 28·44%— 66·68% CaI_2.

Die Umwandlungstemperatur des Oxyjodides war 43·3°; die Temperatur blieb bei der Bestimmung $\pm$ 4 Minuten konstant. Diese Verbindung ist also bis 43·3° möglich.

Die Strontiumoxyhaloide.

Das System Wasser—SrO—$SrCl_2$.

Die folgenden Strontiumoxychloride gibt André[1]):

$SrCl_2 . SrO . 15H_2O$, $SrCl_2 . SrO . 14H_2O$, $SrCl_2 . SrO . 12H_2O$, $SrCl_2 . SrO . 9H_2O$.

Bei der Untersuchung der Gleichgewichte fand ich nur das Oxychlorid $SrCl_2 . SrO . 9H_2O$ oder $Sr\begin{matrix}<Cl\\OH\end{matrix} . 4H_2O$.

Die Isotherme bei 40°.

Tabelle 9 gibt eine Zusammenstellung der experimentellen Bestimmungen; die Lage der Isotherme ist nun leicht zu zeichnen; Fig. 7 gibt davon ein schematisches Bild.

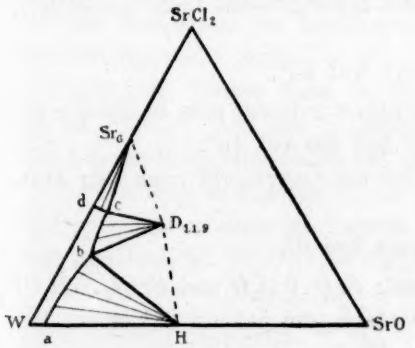


Fig. 7

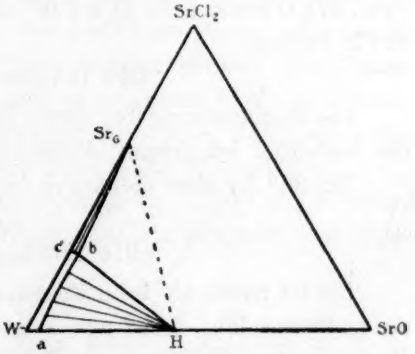


Fig. 8

[1]) Ann. Chim. Phys. [6], 3, 66 (1884); Compt. rend. 92, 1452.

Tabelle 9.

System Wasser—SrO—$SrCl_2$. Temperatur 40°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	%SrO	%$SrCl_2$	%SrO	%$SrCl_2$	
1[1])	1·48	0	—	—	$SrO.9H_2O$
2	1·42	18·48	26·89	5·98	„
3	1·90	28·84	23·48	12·61	„
4	1·91	29·01	24·55	11·59	„
5	2·49	32·07	16·73	31·69	$SrO.9H_2O + SrCl_2.SrO.9H_2O$
6	2·50	32·09	16·26	33·37	„
7	2·10	32·97	16·58	35·72	$SrCl_2.SrO.9H_2O$
8	2·03	34·13	18·20	36·10	„
9	1·76	36·08	12·93	36·54	„
10	1·73	36·62	16·05	37·04	„
11	1·36	39·25	1·36	50·17	$SrCl_2.SrO.9H_2O + SrCl_2.6H_2O$
12	1·36	39·28	—	—	„
13	0	39·62	—	—	$SrCl_2.6H_2O$

Als feste Phasen treten bei 40° auf: $SrO.9H_2O$, $SrCl_2.SrO.9H_2O$ und $SrCl_2.6H_2O$.

Die Isotherme hat also 3 Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $SrO.9H_2O = H$,
2. „ „ bc „ $SrCl_2.SrO.9H_2O = D_{1.1.9}$,
3. „ „ cd „ $SrCl_2.6H_2O = Sr_6$.

Die Gerade W—$D_{1.1.9}$ durchschneidet nicht die Sättigungskurve bc des Oxychlorides, sondern Kurve ab des Hydroxydes H.

Das basische Salz $D_{1.1.9}$ wird also von Wasser unter Abscheidung von $SrO.9H_2O$ zersetzt. Es ist bei 40° nebst Lösungen mit 32·08%—39·26% $SrCl_2$ haltbar.

Die Isotherme bei 25°.

Die Bestimmungen bei dieser Temperatur findet man in Tabelle 10; die Isotherme hat grosse Ähnlichkeit mit der bei 40°.

Bei 25° ist aber die Kurve bc für das Oxychlorid noch sehr kurz.

Die Isotherme bei 0°.

Bei 0° treten als feste Phasen auf: $SrO.9H_2O$ und $SrCl_2.6H_2O$; die Isotherme (Fig. 8) ist also sehr einfach und hat nur 2 Kurven. Die Bestimmungen findet man in Tabelle 11.

---

[1]) Scheibler u. Sidersky, loc. cit.

Tabelle 10.

System Wasser—SrO—$SrCl_2$. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % SrO	der Lösung % $SrCl_2$	des Restes % SrO	des Restes % $SrCl_2$	Feste Phase
1[1])	0·85	0	—	—	$SrO.9H_2O$
2	0·86	12·52	25·38	4·38	„
3	0·75	22·09	22·58	9·66	„
4	1·09	33·41	17·25	27·87	$SrO.9H_2O + SrCl_2.SrO.9H_2O$
5	1·09	33·61	25·43	13·80	„
6	1·09	33·33	22·60	17·72	„
7	0·85	35·65	12·69	38·86	$SrCl_2.SrO.9H_2O + SrCl_2.6H_2O$
8	0·83	35·39	5·40	38·14	„
9	0	35·60	—	—	$SrCl_2.6H_2O$

Tabelle 11.

System Wasser—SrO—$SrCl_2$. Temperatur 0°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % SrO	der Lösung % $SrCl_2$	des Restes % SrO	des Restes % $SrCl_2$	Feste Phase
1[1])	0·35	0	—	—	$SrO.9H_2O$
2	0·29	23·74	22·08	10·11	„
3	0·30	29·03	26·40	9·35	„
4	0·31	30·58	11·92	24·54	$SrO.9H_2O + SrCl_2.6H_2O$
5	0·31	30·52	7·70	34·35	„
6	0	30·68	—	—	$SrCl_2.6H_2O$

Die Sättigungskurven zweier festen Phasen.

Bei 0°, 25° und 40° sind Lösungen bestimmt worden im Gleichgewicht mit einem Gemisch zweier festen Phasen. Thermisch versuchte ich die Temperatur zu bestimmen, wo drei feste Phasen mit Lösung im Gleichgewicht sind. Da die Umwandlungstemperatur nicht lange konstant war, konnte diese Temperatur nicht genau bestimmt werden; sie ist $\pm 20{\cdot}5°$. Aus den experimentellen Isothermen sieht man, dass die Umwandlungstemperatur des Oxychlorides ein Minimum ist.

Auch folgt es aus Fig. 9; das Oxychlorid $D_{1.1.9}$ liegt mit Lösung d in Opposition, so dass der Umwandlungspunkt ein Minimum sein muss. Die Reaktion bei $\pm 20{\cdot}5°$ ist dann:

$$H + Sr_6 \rightleftarrows D_{1.1.9} + \text{Lösung } d,$$

so dass man unterhalb $T_d = \pm 20{\cdot}5°$ das Gleichgewicht $H + Sr_6$

[1]) Scheibler u. Sidersky, N. Z. f. Rübenzuckerind. 7, 258 (1881); Ref. C. 1882, 33.

$+$ Lösung (Kurve dc) hat und oberhalb T_d die Gleichgewichte $D_{1.1.9} + H +$ Lösung (Kurve de) und $D_{1.1.9} + Sr_6 +$ Lösung (Kurve df).

In Fig. 9 ist $T_a = -18{\cdot}0^0$, $T_b = -0{\cdot}1^0$, $T_c = -18{\cdot}1^0$, $T_d = \pm 20{\cdot}5^0$. Oberhalb $\pm 20{\cdot}5^0$ besteht also die Isotherme aus 3 Kurven; unterhalb aus 2 Kurven, und dann können $SrCl_2 . 6H_2O$ und $SrO . 9H_2O$ ohne Oxychloridbildung nebeneinander bestehen.

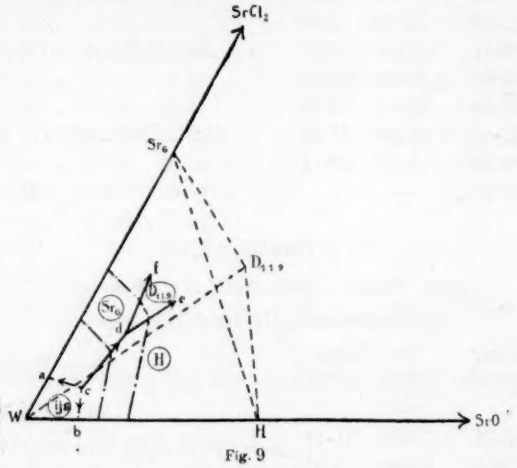


Fig. 9

Das System Wasser—*SrO*—*SrBr*$_2$.

In der Literatur ist von Tassily[1]) die Bildungsweise eines Strontiumoxybromids $SrBr_2 . SrO . 9H_2O$ angegeben. Durch systematische Untersuchung dieses Systems wurde ein Oxybromid dieser Zusammensetzung gefunden. Da die Sättigungskurve von Eis $+ SrBr_2 . 6H_2O$ nicht bekannt war, bestimmte ich einige Punkte dieser Kurve. In Tabelle 12 sind sie zusammengestellt; die kryohydratische Temperatur ist $\pm -28^0$ und die eutektische Lösung enthält 41·7% $SrBr_2$.

Die Isotherme bei 25°.

Fig. 10 gibt ein schematisches Bild der Isotherme, welche man mit Hilfe der Tabelle 13 genau zeichnen kann.

Als feste Phasen treten bei 25° auf: $SrO . 9H_2O$, $SrBr_2 . 6H_2O$ und das Oxybromid $SrBr_2 . SrO . 9H_2O$. Die Isotherme bei 25° hat also 3 Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $SrO . 9H_2O = H$,
2. „ „ bc „ $SrBr_2 . SrO . 9H_2O = D_{1.1.9}$,
3. „ „ cd „ $SrBr_2 . 6H_2O = Sr_6$.

[1]) Loc. cit.

Tabelle 12.

System Wasser—$SrBr_2$.

Temperatur	Feste Phase	Zusammensetzung der Lösung in Gew.-%	Literatur
— 1·7°	ijs.	6·9	—
— 4·2	„	13·9	—
— 8·4	„	23·2	—
— 13·5	„	29·8	—
— 19·0	„	34·8	—
± — 28	$SrBr_2 . 6H_2O$ + ijs.	41·7	—
0	$SrBr_2 . 6H_2O$	46·8	*Kremers*, Pogg. Ann. **103**, 66 (1858)
20	„	50·0	„
40	„	53·1	„
60	„	57·4	„
80	„	63·6	„
93	$SrBr_2 . xH_2O$	68·6	*Étard*, Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 540 (1894)
107	„	69·8	„
110	„	71·4	*Kremers*, loc. cit.

Tabelle 13.

System Wasser—SrO—$SrBr_2$. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	%SrO	%$SrBr_2$	%SrO	%$SrBr_2$	
1[1])	0·85	0	—	—	$SrO . 9H_2O$
2	0·66	16·27	7·82	20·18	„
3	0·65	21·46	10·92	19·41	„
4	0·66	27·33	8·57	27·84	„
5	0·73	35·83	25·03	13·01	„
6	0·79	38·68	—	—	„
7	0·84	40·66	18·04	37·49	$SrO . 9H_2O + SrBr_2 . SrO . 9H_2O$
8	0·64	41·78	13·56	45·49	$SrBr_2 . SrO . 9H_2O$
9	0·61	42·76	9·76	45·22	„
10	0·47	44·24	11·54	46·18	„
11	0·28	47·65	13·08	47·16	„
12	0·25	48·06	8·12	47·84	„
13	0·21	49·78	1·48	57·85	$SrBr_2 . SrO . 9H_2O + SrBr_2 . 6H_2O$
14	0	49·79	—	—	$SrBr_2 . 6H_2O$

Man sieht sogleich aus der Figur, dass das Oxybromid von Wasser, unter Abscheidung von $SrO . 9H_2O$, zersetzt wird. Es kann nach Tabelle 13 nur bestehen nebst Lösungen mit 40·66%—49·79% $SrBr_2$.

[1]) Scheibler u. Sidersky, loc. cit.

Das System Wasser—SrO—SrI_2.

Bei der Untersuchung dieses Systems wurde nicht die Verbindung $2\,SrI_2 . 5\,SrO . 30\,H_2O$, die Tassilly[1]) angibt, gefunden, sondern eine Verbindung von der Zusammensetzung $SrJ_2 . 2\,SrO . 9\,H_2O$.

Die Isotherme bei 25°.

Bei 25° treten als feste Phasen auf: $SrO . 9\,H_2O$, $SrI_2 . 6\,H_2O$ und $SrI_2 . 2\,SrO . 9\,H_2O$.

Tabelle 14 ist eine Zusammenstellung der Bestimmungen; Fig. 11 gibt eine schematische Darstellung der Isotherme.

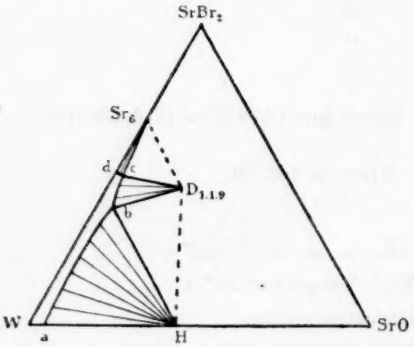


Fig. 10

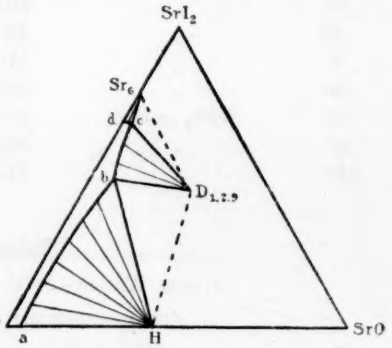


Fig. 11

Tabelle 14.

System Wasser—SrO—SrI_2. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung		des Restes		Feste Phase
	$\%_0 SrO$	$\%_0 SrI_2$	$\%_0 SrO$	$\%_0 SrI_2$	
1	0·85	0	—	—	$SrO . 9\,H_2O$
2	0·57	22·36	27·39	6·64	„
3	0·53	29·98	27·62	9·10	„
4	0·55	39·50	26·61	13·35	„
5	0·74	49·37	16·75	29·94	$SrO . 9\,H_2O + SrI_2 . 2\,SrO . 9\,H_2O$
6	0·72	53·04	13·96	51·03	$SrI_2 . 2\,SrO . 9\,H_2O$
7	0·60	54·16	—	—	„
8	0·51	55·09	10·78	52·73	„
9	0·46	55·58	10·10	53·37	„
10	0·19	60·32	7·55	57·70	„
11	0·18	60·77	10·09	56·48	„
12	0·16	64·04	1·56	67·77	$SrI_2 . 2\,SrO . 9\,H_2O + SrI_2 . 6\,H_2O$
13	0	64·70	—	—	$SrI_2 . 6\,H_2O$

[1]) Loc. cit.

Die Isotherme bei 25° besteht aus 3 Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $SrO.9H_2O = H$,
2. „ „ bc „ $SrI_2.2SrO.9H_2O = D_{1.2.9}$,
3. „ „ cd „ $SrI_2.6H_2O = Sr_6$.

Aus der Figur sieht man sogleich, dass das Strontiumoxyjodid, wie das Oxybromid und Oxychlorid, von Wasser zersetzt wird.

Die Baryumoxyhaloïde.

Das System Wasser—BaO—$BaCl_2$.

In der Literatur[1]) findet man ein Baryumoxychlorid $BaCl_2.BaO.5H_2O$; die Untersuchung des Systems Wasser—BaO—$BaCl_2$ von Schreinemakers[2]) hat gezeigt, dass bei 30° ein Oxychlorid dieser Zusammensetzung besteht.

Das System Wasser—BaO—$BaBr_2$.

Beckmann[3]) und auch Tassily[4]) beschrieben ein Baryumoxybromid $BaBr_2.BaO.5H_2O$. Weiter bekam Beckmann noch ein Oxybromid $BaBr_2.BaO.7H_2O$. Das Resultat der Untersuchung des ternären Systems bei 25° war, dass ein Oxybromid $BaBr_2.BaO.5H_2O$ oder $Ba\begin{matrix}<^{Br}_{OH}\end{matrix}.2H_2O$ bei dieser Temperatur besteht; das andere von Beckmann angegebene Oxybromid wurde bei 25° nicht gefunden.

Da die Eiskurve und die kryohydratische Temperatur des Systems Wasser—$BaBr_2$ fehlten, habe ich diese bestimmt; die Temperatur, wo die Lösung gesättigt ist mit Eis + $BaBr_2.2H_2O$, ist —22·6°; diese Lösung enthält 46·6% $BaBr_2$ (Tabelle 15).

Die Isotherme des ternären Systems bei 25°.

Als feste Phasen treten auf:

$BaO.9H_2O$, $BaBr_2.2H_2O$ und $BaBr_2.BaO.5H_2O$.

In Tabelle 16 sind die Bestimmungen zusammengestellt und Fig. 12 ist ein schematisches Bild der Isotherme.

Die Isotherme bei 25° hat also 3 Kurven:

---

[1]) Beckmann, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2151 (1881); Habilitationsschrift, Leipzig 1882.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 88 (1909).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie N. F. **27**, 132 (1883).

[4]) Loc. cit.

Tabelle 15.

System Wasser—$BaBr_2$.

Temperatur	Feste Phase	Zusammensetzung der Lösung in Gew.-%	Literatur
— 3·9°	ijs.	17·8	—
— 14·1	„	38·2	—
— 21·1	„	44·6	—
— 22·6	$BaBr_2 . 2H_2O$ + ijs.	46·6	—
0	$BaBr_2 . 2H_2O$	49·5	*Kremers*, Pogg. Ann. **99, 47** (1856)
20	„	51	„
40	„	53·3	„
60	„	55·2	„
80	„	57·4	„
100	„	59·8	„

Tabelle 16.

System Wasser—BaO—$BaBr_2$. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % BaO	der Lösung % $BaBr_2$	des Restes % BaO	des Restes % $BaBr_2$	Feste Phase
1[1])	4·05	0	—	—	$BaO . 9H_2O$
2	3·53	13·45	34·44	4·49	„
3	3·41	18·42	30·00	7·98	„
4	3·48	25·03	—	—	„
5	3·46	27·91	19·20	18·59	„
6	3·71	36·41	19·13	30·50	$BaO . 9H_2O + BaBr_2 . BaO . 5H_2O$
7	2·42	40·47	16·02	48·41	$BaBr_2 . BaO . 5H_2O$
8	2·15	41·71	16·30	49·12	„
9	0·91	49·30	11·26	51·15	„
10	0·79	50·65	12·39	54·94	$BaBr_2 . BaO . 5H_2O + BaBr_2 . 2H_2O$
11	0·78	50·67	7·41	67·82	„
12	0	51·10	—	—	$BaBr_2 . 2H_2O$

1. die Sättigungskurve $a\,b$ von $BaO . 9H_2O = H$,
2. „ „ $b\,c$ „ $BaBr_2 . BaO . 5H_2O = D_{1.1.5}$,
3. „ „ $c\,d$ „ $BaBr_2 . 2H_2O = Ba_2$.

Die Figur zeigt, dass $BaBr_2 . 2H_2O$ und $BaO . 9H_2O$ bei 25° nicht nebeneinander bestehen können; auch sieht man, dass das Oxybromid $D_{1.1.5}$ von Wasser zersetzt wird; diese Verbindung kann bei 25° nur bestehen nebst Lösungen mit 36·41%—50·66% $BaBr_2$ und 3·71%—0·78% BaO.

[1]) Rosenstiehl u. Rühlmann, Bull. Soc. Chim. Mulhouse **40, 153** (1870).

Das System Wasser—BaO—BaI_2.

Das von Tassilly[1]) angegebene Oxyjodid $BaI_2 . BaO . 9H_2O$ wurde auch bei der Untersuchung dieses Systems bei 25° gefunden.

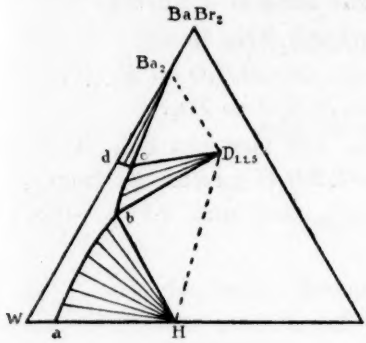


Fig. 12

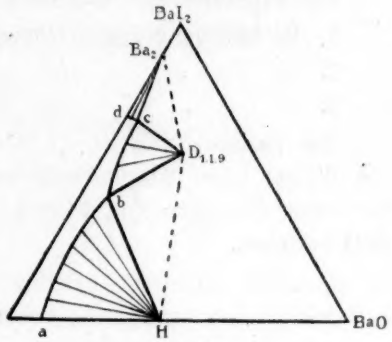


Fig. 13

Die Isotherme bei 25°.

Bei dieser Temperatur können als feste Phasen auftreten: $BaO . 9H_2O$, $BaI_2 . 6H_2O$, $BaI_2 . 2H_2O$ und $BaI_2 . BaO . 9H_2O$.

Tabelle 17.

System Wasser—BaO—BaI_2. Temperatur 25°.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten.

Nr.	der Lösung % BaO	der Lösung % BaI_2	des Restes % BaO	des Restes % BaI_2	Feste Phase
1[2])	4·05	0	—	—	$BaO . 9H_2O$
2	3·25	18·38	30·37	7·36	„
3	3·01	28·43	—	—	„
4	3·00	32·92	29·91	13·33	„
5	3·08	42·28	26·93	20·52	„
6	3·11	44·91	16·21	47·08	$BaO . 9H_2O + BaI_2 . BaO . 9H_2O$
7	3·18	45·07	26·75	29·00	„
8	1·67	49·85	14·53	53·01	$BaI_2 . BaO . 9H_2O$
9	1·25	52·39	—	—	„
10	1·04	53·68	13·60	54·24	„
11	0·64	56·77	13·44	55·77	„
12	0·40	60·33	9·17	58·35	„
13	0·36	62·76	11·89	58·99	„
14	0·21	68·51	0·20	86·68	$BaI_2 . BaO . 9H_2O + BaI_2 . 2H_2O$
15	0·27	68·53	3·32	75·68	„
16	0	68·59	—	—	$BaI_2 . 6H_2O$

[1]) Loc. cit.

[2]) Rosenstiehl u. Rühlmann, loc. cit.

Die Sättigungskurve des $BaI_2.6H_2O$ ist so klein, dass kein Punkt dieser Kurve bestimmt ist; darum ist sie in der schematischen Figur 13 fortgelassen. Die Bestimmungen sind in Tabelle 17 aufgenommen.

Die experimentelle Isotherme bei 25° hat also 3 Kurven:

1. die Sättigungskurve ab von $BaO.9H_2O = H$,
2. „ „ bc „ $BaI_2.BaO.9H_2O = D_{1.1.9}$,
3. „ „ cd „ $BaI_2.2H_2O = Ba_2$.

Das basische Salz $D_{1.1.9}$ wird also, wie man aus Fig. 13 sieht, von Wasser unter Abscheidung von $BaO.9H_2O$ zersetzt. Es kann bei 25° nebst Lösungen mit 44·99%—68·52% BaI_2 und 3·14%—0·24% BaO bestehen.

Über die Ionenadsorptionspotentiale.

Von

Emil Baur und S. Kronmann.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 9. 16.)

1. Die folgenden Messungen knüpfen an eine Mitteilung von E. Baur[1]) über „ein Modell des elektrischen Organs der Fische“ an. Gewisse Potentialdifferenzen, die an der Grenze einer wässerigen und nichtwässerigen Phase auftreten, wurden dort auf die Adsorption von Ionen zurückgeführt. Der Grund war, dass die Potentialdifferenzen, die in ihrer Grösse der Ladung von Emulsionsteilchen ähnlich sind, an die Gegenwart von starken Adsorptiven in einer der beiden Phasen gebunden sind, und dass der Sinn der Ladung in der auffälligsten Weise von der Ionennatur des Adsorptives bestimmt wird. Wir haben nun für zwei Ionen, das Strychninion und das Pikration, die Potentialentwicklung ausführlich untersucht, wobei wir die quantitativen Charaktere der Adsorptionsvorgänge durchaus bestätigt fanden.

Die Anordnung, deren sich E. Baur bedient hatte, ist in Fig. 1 skizziert. Ein heberartiges Gefäss, das eine Quecksilber-Merkurosulfatelektrode (Hg), überschichtet mit der nichtwässerigen („lipoiden“) Phase (L), enthält, befindet sich untergetaucht in einer wässerigen Lösung (W), die das Adsorptiv enthält. Durch Kombination mit einer zweiten Elektrode, z. B. einer gewöhnlichen Normalelektrode, wird es ermöglicht, die an der Grenze $L|W$ auftretende Potentialdifferenz zu messen. Diese Anordnung bietet den Vorteil, nur eine $L|W$-Grenze zu enthalten, aber sie muss mit einem, als konstant und umkehrbar vorauszusetzenden, $Hg|L$-Potentialsprung arbeiten. Dies vermeidet man, indem man der Kette zwei $L|W$-Grenzen erteilt, indem

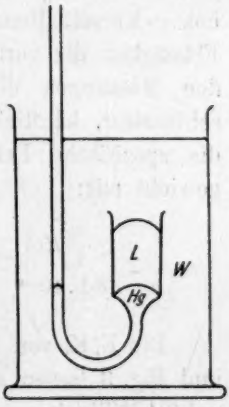


Fig. 1.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 590 (1913).

z. B. für nicht-wässerige Flüssigkeiten, die leichter sind als Wasser, die in Fig. 2 und Fig. 3 skizzierten Anordnungen getroffen werden. Solche verwendeten wir in dieser Arbeit. In W_1 und W_2 tauchen die Schnäbel zweier Normalelektroden; W_1 enthält das Absorptiv, sonst sind W_1 und W_2 zwei gleiche wässerige Lösungen, die mit L im Verteilungsgleichgewicht stehen.

Um in L keinen allzu grossen Widerstand zu bekommen, wählten wir eine solche Flüssigkeit, für welche anorganische Salze, wie KCl und K_2SO_4, eine nicht zu geringe Löslichkeit und elektrolytische Disso-

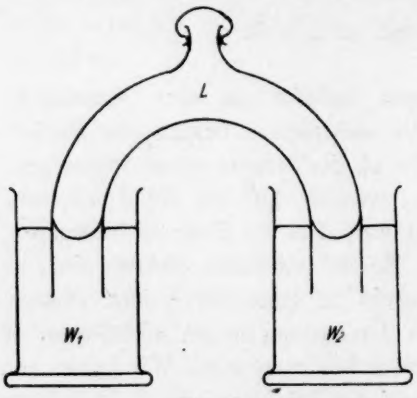


Fig. 2.

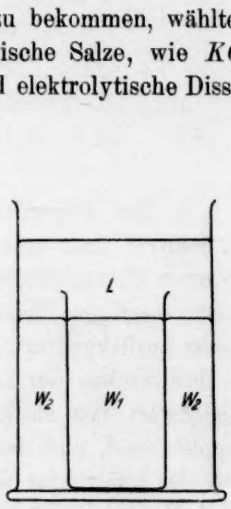


Fig. 3.

ziation haben. Unter einigen näher ins Auge gefassten, wie Amylalkohol, *o*-Kresol, Benzonitril und ähnlichen, schien uns die erstgenannte Flüssigkeit die vorläufig geeignetste. In sämtlichen, unten anzuführenden Messungen diente daher mit wässeriger Chlorkaliumlösung geschüttelter, käuflicher Amylalkohol als L-Phase. Bei 25° fanden wir die spezifische Leitfähigkeit von Amylalkohol im Verteilungsgleichgewicht mit:

	$\frac{n}{1}$ KCl	$\frac{n}{10}$ KCl	$\frac{n}{10}$ K_2SO_4	
zu:	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	rez. Ohm.

Die E. K. von Ketten mit Amylalkohol nach dem Schema der Fig. 2 und Fig. 3 lassen sich mit dem Kapillarelektrometer nach Lippmann auf 0·1 Millivolt genau ohne irgendeine Schwierigkeit messen. Der „Überschichtung" nach Fig. 3 geben wir den Vorzug und haben also hauptsächlich mit dieser Anordnung gearbeitet.

Ist das Adsorptiv in W_1 in L löslich, was für Pikrate und Strychninsalze in Amylalkohol zutrifft, so gelangt durch Diffusion das Adsorptiv

auf dem Wege durch L nach W_2, so dass die E. K. der Kette mit der Zeit allmählich abnimmt, da sie nach eingetretener völliger Gleichförmigkeit natürlich Null sein muss. Die Ausbildung der Potentialdifferenz an der Grenze $W_1|L$ geht aber sehr rasch; die Potentialdifferenz ist nach Zusammensetzung der Kette sofort vorhanden, und die Werte, die eine oder einige Stunden danach gemessen werden, sind vollkommen bestimmt und im allgemeinen auf 1 bis 2 Millivolt reproduzierbar.

2. Wir teilen zunächst einige zur Orientierung dienende Messungen mit. N. E. bedeutet Normalelektrode (gewöhnlich $n|10\,KCl$); A ist Amylalkohol, der mit derjenigen Chlorkaliumlösung, die zu beiden Seiten des Amylalkohols vorhanden ist, bis zum Verteilungsgleichgewicht geschüttelt worden war; das Plus- oder Minuszeichen auf der linken Seite bedeutet den positiven, bzw. negativen Pol der Kette; M.V. bedeutet Millivolt. Stets sind die angegebenen Werte das Mittel mehrerer Ablesungen. Unter „Strychninsulfat" ist das in feinen Nadeln kristallisierende Salz $C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2SO_4,\ 2H_2O$ mit dem Molargewicht 468·3 zu verstehen.

$$+\text{N. E.} \left| \frac{n}{100}\,KCl \mid A \right| \frac{m}{30}\,\text{Strychninsulfat in}\ \frac{n}{100}\,KCl \mid \text{N. E.}$$

nach 1 Stunde: 66 M.V.
nach 1 Tag: 62·2 „
nach Kurzschluss: 43·4 „
nach Schütteln des Amylalkohols mit der Lösung rechts: 41·4 „

$$+\text{N. E.} \left| \frac{n}{100}\,KCl \mid A \right| \frac{m}{60}\,\text{Strychninsulfat in}\ \frac{n}{100}\,KCl \mid \text{N. E.}$$

Zwei Exemplare, frisch: 58·6 M.V. — 56·0 M.V.

$$+\text{N. E.} \mid xKCl \mid A \left| \frac{m}{240}\,\text{Strychninsulfat in}\ xKCl \mid \text{N. E.} \right.$$

mit $x = \frac{n}{1}\,KCl$: 10·2 M.V. nach 1 Tag,

„ $x = \frac{n}{5}\,KCl$: 23·4 „ „ 1 „

$$+\text{N. E.} \mid 80\ \text{ccm}\ \frac{n}{1}\,KCl + 30\ \text{ccm}\ H_2O \mid$$

$$\mid A \mid 80\ \text{ccm}\ \frac{n}{1}\,KCl + 30\ \text{ccm}\ \frac{m}{50}\ \text{Strychnin Sulf.} \mid \text{N. E.}$$

nach 20 Minuten: 11·8 M.V.,
„ 3 Stunden: 10·8 „

$$-\text{N.E.} \left| \frac{n}{100}\ KCl \mid A \right| \frac{n}{20}\ \text{Kaliumpikrat in}\ \frac{n}{100}\ KCl \mid \text{N.E.}$$

88 M.V.

$$-\text{N.E.} \left| \frac{n}{100}\ KCl \mid A \right| \frac{n}{10}\ \text{Kaliumsalicylat in}\ \frac{n}{100}\ KCl \mid \text{N.E.}$$

69·4 M.V.

$$+\text{N.E.} \left| \frac{m}{100}\ \text{Kaliumpikrat} \mid A\ \text{(rein)} \right| \frac{m}{50}\ \text{Strychninsulfat} \mid \text{N.E.}$$

179·2 M.V.

$$+\text{N.E.} \left| 50\ \text{ccm}\ \frac{n}{100}\ KCl + 50\ \text{ccm}\ \frac{m}{100}\ \text{Kaliumpikrat} \mid A \right|$$
$$\left| 50\ \text{ccm}\ \frac{n}{100}\ KCl + 50\ \text{ccm}\ \frac{m}{50}\ \text{Strychninsulfat} \right| \text{N.E.}$$

nach 2 Stunden: 160·6 M.V.
„ 24 „ : 160·0 „

$$+\text{N.E.} \left| 40\ \text{ccm}\ \frac{n}{1}\ KCl + 50\ \text{ccm}\ \frac{m}{200}\ \text{Kaliumpikrat} \mid A \right|$$
$$\left| 40\ \text{ccm}\ \frac{n}{1}\ KCl + 50\ \text{ccm}\ \frac{m}{100}\ \text{Strychninsulfat} \right| \text{N.E.}$$

drei Exemplare nach 10 Minuten: 38·4 — 37·4 — 36·6 M.V.
nach 1 Tag: 36·0 M.V.
„ 3 Tagen: 34·0 „
„ Wochen: 22·6 „

Das Pikrat dringt, durch seine gelbe Farbe leicht verfolgbar, in die Amylalkoholschicht ein und gelangt schliesslich auf die Strychninseite. An der Phasengrenze bemerkt man dann die Bildung von Kriställchen des schwerlöslichen Strychninpikrates. Eine Kette:

$$-\text{N.E.} \left| \frac{n}{100}\ KCl \mid A \right| \frac{m}{100}\ KCl,\ \begin{matrix}\text{gesättigt an Strychninpikrat} \\ \text{(leicht gelb gefärbte Lösung)}\end{matrix} \Big| \text{N.E.}$$

gibt folgende E.K.:

nach 2 Stunden: 32·4 — 34·4 — 34·2 M.V.
„ 3 Tagen: 30·2 — 33·8 „
„ 4 „ 31·0 „
„ 7 „ 25·8 „

Hier wirken die Strychnin- und Pikratadsorption einander entgegen, da aber das Pikrat die stärkere Wirkung ausübt, so hat die Kette mit Strychninpikrat das Vorzeichen, das dem Pikrat zukommt. Der Potential-

sprung ist etwa so gross, wie er durch $^1/_{20\,000}$ Mol. Kaliumpikrat allein hervorgebracht würde.

$$+\text{N.E.} \mid \frac{n}{30} \text{ Kaliumsalicylat in } \frac{n}{100} KCl \mid A \mid \frac{m}{30} \text{ Strychninsulfat in } \frac{n}{100} KCl \mid \text{N.E.}$$

133·2 M.V.

Verbindet man die beiden wässerigen Lösungen des letzten Versuches in einem zweischenkligen Gefäss durch einen quergestellten, nicht gefetteten Hahn, so erhält man eine E.K. von etwa 6 M.V., die wahrscheinlich durch eine Art Membranwirkung der Hahnkapillaren hervorgerufen wird.

Blinde Versuche nach dem Schema:

$$\text{N.E.} \mid \frac{n}{100} KCl \mid A \mid \frac{n}{100} KCl \mid \text{N.E.}$$

gaben stets genau Null, wie bei Nichtvorhandensein der A-Phase.

Die bisher angeführten Versuche sind mit der U-Rohranordnung ausgeführt. Sie zeigen einen Einfluss der Konzentration und einen solchen des Zusatzelektrolyten (KCl), sowie einen zeitlichen Gang. Nach diesen drei Richtungen wurden die Ketten nun weiter untersucht, wobei wir gleichzeitig zu der Überschichtungsanordnung (Fig. 3) übergingen.

Zunächst stellten wir noch einige Nullversuche an, indem wir zur Chlorkaliumlösung einen möglichst unwirksamen Zusatz machten, nämlich Chlornatrium. Ketten von der Zusammensetzung:

$$\text{N.E.} \mid \frac{n}{100} KCl \mid A \mid x\,NaCl \text{ in } \frac{n}{100} KCl \mid \text{N.E.}$$

zeigten in drei Exemplaren, bei der Messung einem Westonnormalelements hinzu- und entgegengeschaltet, kurz nach ihrer Zusammensetzung die folgenden E.K., wobei das Minuszeichen bedeutet, dass die Normalelektrode links negativer Pol ist:

$\frac{n}{10}$ $NaCl$:	−3·3 M.V.
	+2·7 „
	−2·5 „
$\frac{n}{50}$ $NaCl$:	−2·3 „
	−2·0 „
	−1·7 „

$\frac{n}{250}$ *NaCl*:	− 1·9 M.V.
	+ 0·7 „
	+ 1·3 „
$\frac{n}{1250}$ *NaCl*:	− 1·5 „
	+ 0·6 „
	+ 1·1 „

Bei den beiden letzten Verdünnungen ist der Chlornatriumeinfluss sicher so gut wie Null; bei den beiden ersten ist er kaum deutlich, jedenfalls sehr geringfügig. Diese Versuche sollen nur zu den entsprechenden mit starken Adsorptiven in Kontrast treten. Wir werden jedoch Anlass haben, weiter unten noch eigens auf sie zurückzukommen.

3. Wir gehen nun zu dem zeitlichen Gang der Adsorptionspotentiale über, den wir für die Kette:

$$+ \text{N.E.} \mid \frac{n}{100}\,KCl \mid A \mid \frac{m}{30} \text{ Strychninsulfat in } \frac{n}{100}\,KCl \mid \text{N.E.},$$

wie folgt, ausführlicher untersuchten:

Tage nach der Zusammenstellung	E. K. in Millivolt
0	63·6
2	57·6
7	47·6
11	44·6
14	42·2
16	40·0
39	35·2
50	33·8

Man muss sich vorstellen, dass das Strychninsulfat in den Amylalkohol hineindiffundiert. In dem Masse, als dies geschieht, entwickelt sich auf der inneren Seite der Phasengrenze durch Adsorption des Strychninions im Amylalkohol ebenfalls ein Adsorptionspotential, das dem auf der Wasserseite entgegengesetzt ist. Wenn dann das Strychninsulfat weiter nach der abgekehrten Phasengrenze vordringt, entsteht auch dort die doppelte Kationadsorption auf der Innen- und Aussenseite der Phasengrenze. Ist endlich die Strychninsulfatkonzentration in beiden wässerigen Lösungen völlig gleich geworden, so muss die Spannung der Kette Null geworden sein. Es bleibt nur die Frage, ob dann auch die doppelte Doppelschicht an jeder Phasengrenze einzeln die Potentialdifferenz Null hat.

Dieses dürfte sich wohl auch experimentell entscheiden lassen, worauf wir bei späterer Gelegenheit zurückzukommen hoffen. Von vorn-

herein erscheint es wahrscheinlich, dass beim Verteilungsgleichgewicht die Potentialdifferenz der Phasengrenze verschwindet. Denn wir haben bestimmte Andeutungen, dass beim Verteilungsgleichgewicht die Ionenkonzentrationen in beiden Phasen sich wie die dritten Potenzen der Dielektrizitätskonstanten verhalten, oder anders ausgedrückt: die linearen Abstände der Ionen in den beiden Phasen verhalten sich wie die bezüglichen Dielektrizitätskonstanten[1]). Für die Dichte der Ionenbelegung auf der inneren und äusseren Seite der Phasengrenze muss wohl dasselbe gelten; dies würde aber bedeuten, dass der Potentialfall von der Phasengrenze nach beiden Seiten hin gleich und symmetrisch sei, obwohl natürlich die Dichte der Ionenbelegung auf der Seite der wässerigen Lösung *W* und der nichtwässerigen *A* beim Verteilungsgleichgewicht, sehr verschieden ist (vgl. Fig. 4).

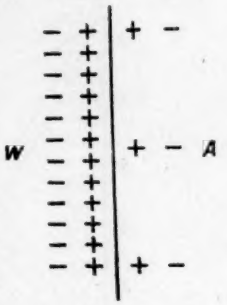


Fig. 4.

Sollte jedoch, im Gegensatz zu dieser Anschauung, beim Verteilungsgleichgewicht noch ein Rest einer Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen *A* und *W* übrig bleiben, so wäre dieser ein Mass jener Grössen, die man die spezifischen Ionenteilungskoeffizienten genannt hat. —

Der Rückgang des Adsorptionspotentials des Strychninsulfates ist viel geschwinder, wenn Salzsäure zugegen ist. Die Kette:

$$+\text{N.E.} \left| \frac{n}{100} KCl \mid A \right| \frac{m}{30} \text{Strychninsulfat in } \frac{n}{200} HCl \mid \text{N.E.}$$

gab in zwei Exemplaren den folgenden Gang:

Tage nach der Zusammenstellung	E. K. in Millivolt
0	70·0 — 67·4
5	36·6 — 31·4
6	33·4 — 28·0
7	30·4 — 24·4
10	25·8 — 19·0
11	24·4 — 18·0
15	24·2 — 15·6

Aus der Kurventafel Fig. 5 sind beide Kurven, die natürlich nur individuellen Charakter haben, zusammen mit der vorigen, abgebildet. Der raschere Abfall wird wohl durch das Vorauseilen des Wasserstoffions

[1]) E. Baur, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 725 (1906).

bei der Diffusion zu erklären sein. Man gewinnt den Eindruck einer vermehrten Durchlässigkeit der Phasengrenze.

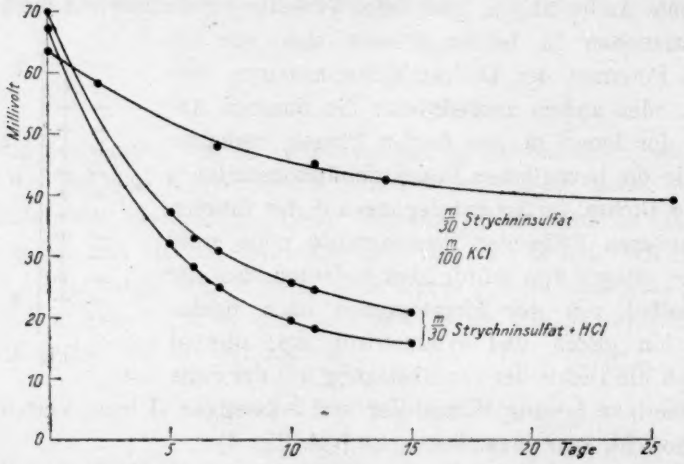


Fig. 5.

4. Das Hauptinteresse richtet sich nun auf den Konzentrationseinfluss. Untersucht wurden die Ketten:

$$-\text{N.E.} \left| \frac{n}{100}\,KCl \mid A \mid \text{x} \left\{ \begin{matrix} K^{\cdot} \text{ oder} \\ Na^{\cdot} \end{matrix} \right\} \text{pikrat in } \frac{n}{100}\,KCl \right| \text{N.E.}$$

$$+\text{N.E.} \left| \frac{n}{100}\,KCl \mid A \mid \text{x Strychnin} \left\{ \begin{matrix} \text{sulfat} \\ \text{chlorid} \end{matrix} \right\} \text{in } \frac{n}{100}\,KCl \right| \text{N.E.}$$

Die Konzentration x des Adsorptivs in Millimolen im Liter findet sich in der folgenden Tabelle unter c und die zugehörigen E. K. in Millivolt unter π. Diese sind stets die Mittelwerte mehrerer Exemplare einer

Kaliumpikrat.

c Millimole	π Millivolt	log c	log π
10	90·6	1·0	1·96
5	86·2	0·70	1·94
3·3	84·8	0·52	1·93
2·5	80·6	0·40	1·91
1·7	78·4	0·23	1·89
1·0	67·4	0·0	1·83
0·56	58·2	— 0·25	1·76
0·33	56·6	— 0·48	1·75
0·20	46·6	— 0·70	1·76
0·10	38·2	— 1·0	1·58
0·05	26·2	— 1·3	1·42
0·025	18·0	— 1·6	1·26
0·010	13·0	— 2·0	1·11

Natriumpikrat.

c Millimole	π Millivolt	log c	log π
10	90·6	1·0	1·96
3·3	84·8	0·52	1·93
1·0	74·2	0·0	1·87
0·25	54·0	— 0·6	1·73
0·05	31·4	— 1·3	1·50
0·01	16·0	— 2·0	1·20

Strychninsulfat.

c Millimole	π Millivolt	log c	log π
33	66	1·52	1·82
22	59	1·34	1·77
17	58	1·23	1·76
12·5	44	1·10	1·64
8·4	46	0·92	1·66
4·2	28	0·62	1·45
2·1	20	0·32	1·30
1·05	12	0·02	1·08
0·52	9·6	— 0·28	0·98

Strichninchlorid.

c Millimole	π Millivolt	log c	log π
33	48·4	1·52	1·68
11	47·8	1·04	1·68
3·3	41·2	0·52	1·61
0·83	34·6	— 0·08	1·54
0·33	24·0	— 0·48	1·38
0·11	10	— 0·96	1·00

Kette, oft mit neu hergestellten Lösungen. Es sind die Werte in den ersten Stunden nach der Zusammenstellung. Die Einzelbestimmungen gehen selten um mehr als 2 Millivolt auseinander.

In der Tabelle stehen auch die Logarithmen von c und π; sie dienten zur Zeichnung der Kurven Fig. 6. Aus diesen ist zu ersehen, dass die beiden Pikrate, sowie das Strychninsulfat, mit Annäherung dem gewöhnlichen Adsorptionsgesetz

$$u = a\, c^n$$

oder

$$\log u = a' + n \log c$$

(u = adsorbierte Menge auf die Flächeneinheit, c = Konzentration der Lösung, a und n Konstante) gehorchen, während das Strychninchlorid sich teilweise abweichend verhält.

Die Belegungsdichte u der Oberfläche mit Ionen wird bis zu einer gewissen Grenze proportional mit der Potentialdifferenz π wachsen. Bei

höheren Konzentrationen, wo die adsorbierte Schicht aus mehreren Molekülagen hintereinander besteht, wird aber ein allmähliches Zurückbleiben von π hinter der Proportionalität mit u Platz greifen müssen. Dies wird der Grund für die Kurvenkrümmung sein, die bei den Pikraten leicht und beim Strychninchlorid stärker ausgebildet erscheint, während sie beim Strychninsulfat nur schwach angedeutet ist.

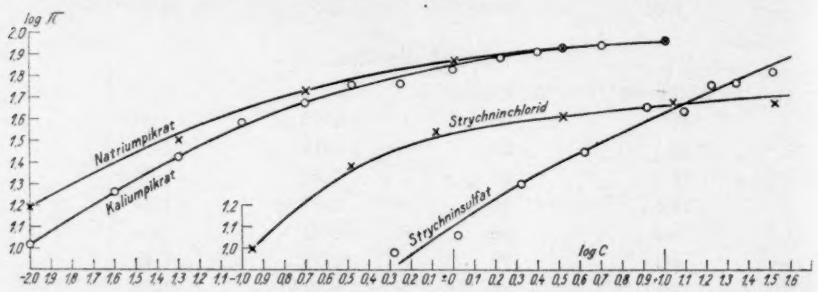


Fig. 6.

Steht somit eine genaue Erfüllung der Adsorptionsformel nicht zu erwarten, so ist ihre angenäherte Gültigkeit, die auf den flachen Kurven der Fig. 6 zu Tage tritt, um so mehr Grund, den wirklichen Adsorptionscharakter dieser Potentialentwickelung zu bestätigen. Wir glauben daher, dass die Form des Konzentrationseinflusses nicht nur im Einklang steht mit der Auffassung der beobachteten E. K. als herrührend von Ionenadsorption, sondern dass diese Form dafür geradezu beweisend ist.

5. Wird zu einer Lösung mit einem adsorbierbaren Salze ein zweites Salz hinzugesetzt, so übt dieses auf die Adsorption des ersten Salzes eine verdrängende Wirkung aus. Diese Verdrängung kommt im Rückgang des Adsorptionspotentials sehr stark zur Geltung, wie die folgenden Messungen dartun. Die Tabellen sind ebenso eingerichtet, wie unter Ziffer 4.

$-$ N. E. $|\ x\,KCl\ |\ A\ \left|\ \frac{n}{1000}\right.$ Kaliumpikrat in $x\,KCl$ | N. E.

c Millimole	π Millivolt	log c	log π
1000	11	3·0	1·04
200	27·2	2·3	1·43
40	50·6	1·6	1·70
10	68	1·0	1·83

$-$ N. E. $|\ x\,HCl\ |\ A\ \left|\ \frac{n}{100}\right.$ Natriumpikrat in $x\,HCl$ | N. E.

c	π	log c	log π
100	25·8	2	1·41
10	61·6	1	1·79
1	119·0	0	2·08

$+$ N. E. | $x\,HCl$ | A | $\frac{m}{30}$ Strychninsulfat in $x\,HCl$ | N. E.

c	π	log c	log π
100	5·4	2	0·73
10	21·2	1	1·33
1	52·6	0	1·72

Die logarithmierten Werte sind in die Kurventafel Fig. 7 eingetragen. Wieder sieht man, dass die verdrängende Wirkung des Chlorkaliums, wie der Salzsäure, fast proportional dem Logarithmus ihrer Konzentration ist. Bemerkenswert ist, dass die Wirkung der Salzsäure die stärkere ist. Die entsprechenden Werte für 10 Millimole *KCl* (bzw. *HCl*) sind: — 90 (bzw. — 61·6) und + 66 (bzw. + 21·2) M.V.

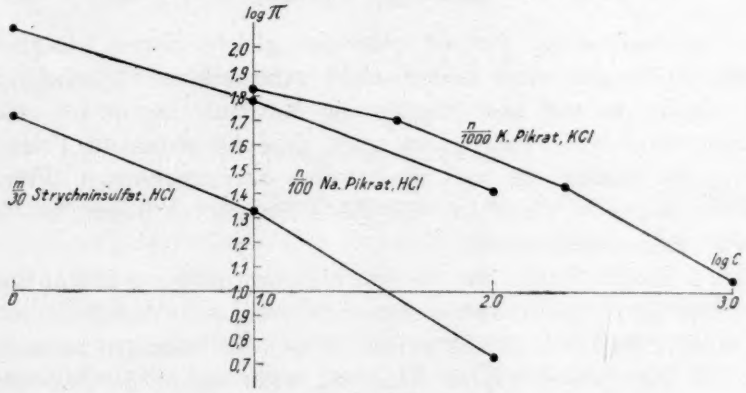


Fig. 7.

Es müsste noch durch besondere Adsorptionsversuche geprüft werden, ob Strychninsulfat und Pikrate durch Chlorkalium und Salzsäure wirklich so stark an der Adsorption gehindert werden, wie der Potentialrückgang anzeigt. Es ist dies nicht wahrscheinlich. Vielmehr handelt es sich wohl um Überlagerung zweier Einflüsse: der Verdrängung des Strychnin- und Pikrations durch den Zusatz-Elektrolyten einerseits und der Verdrängung des Wasserstoff-(oder Kalium-)ions und des Chlorions durch die starken Adsorptive andererseits. Der letztere, wahrscheinlich überwiegende Vorgang ist eine Art doppelter Umsetzung, z. B.

freies Kaliumpikrat + adsorbierte Salzsäure
= freies Kaliumchlorid + adsorbierte Pikrinsäure.

D. h. das Pikration findet in der Oberfläche adsorbiertes Chlorion vor, setzt sich selbst dort fest und schickt dieses in die Lösung. Die Salzsäure in der Oberfläche übt weiter eine Massenwirkung aus dergestalt;

dass der potentialbildende Überschuss an Pikration in der Oberfläche um so geringer wird, je grösser die Menge der Salzsäure daselbst ist.

Wie sich dies auch im einzelnen verhalten möge, jedenfalls entspricht das ganze Bild des Einflusses des Zusatz-Elektrolyten auf den Potentialsprung durchaus einer zugrunde liegenden Ionenadsorption.

Eigentümlich ist der Einfluss von Kaliumhydroxyd auf Natriumpikrat:

$$-\text{N.E.} \mid x\,KOH \mid A \;\Big|\; \frac{n}{100}\ \text{Natriumpikrat in}\ x\,KOH \mid \text{N.E.}$$

$x =$	$\frac{n}{10}$	$\frac{n}{100}$	$\frac{n}{1000}$
$\pi =$	36·4	61·6	40·0
	40·0	64·0	48·0

Die Übereinstimmung der auf paarweise gleiche Ketten bezüglichen Werte ist wegen einer näher nicht untersuchten Veränderlichkeit nur mässig; es tritt aber offenbar ein Maximum hervor für gleiche Konzentration beider Salze. Dies zeigt, dass der gemessene Potentialsprung die Summe der vom Hydroxylion hervorgebrachten Wirkung und derjenigen Wirkung ist, die das Pikration bei Gegenwart eines zweiten Salzes hervorbringt.

6. Ähnliche Ketten, wie die beschriebenen, sind von R. Beutner[1]) mit vielfältigen Abänderungen untersucht worden. Seine Angaben stimmen mit unseren Befunden im allgemeinen überein. Sie bestätigen namentlich, dass die stark adsorbierbaren Kationen, wenn sie in der wässerigen Phase enthalten sind, ausschliesslich positive, die stark adsorbierbaren Anionen entsprechend negative Effekte liefern. Auch der Konzentrationseinfluss seiner Ketten, z. B. mit[2]):

Rhodankalium | Acetophenon
Rhodankalium | Guajacol
Trimethylaminhydrochlorid | Guajacol

ist dem von uns bei Pikraten und Stychninsalzen gefundenen durchaus ähnlich. Nur muss beachtet werden, die angezogenen Messungen Beutners den kombinierten Einfluss steigender Konzentration des Adsorptivs und fallender der Zusatzelektrolyten enthalten. Andere Ketten, z. B. mit der Grenze[3]):

Toluidin | $xKSCN$

[1]) Hauptabhandlung: Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 385—408 (1914).
[2]) Ebenda, S. 399—402.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 473 (1913).

ergeben den kombinierten Einfluss des Toluidinions und Rhodanions, wobei ersteres grundsätzlich auf beiden Seiten der Phasengrenze zur Wirkung kommt, an ganz frischen Grenzen allenfalls überwiegend auf der nichtwässerigen Seite (und dann also mit umgekehrtem Vorzeichen). Wieder andere Ketten, z. B.[1]):

$$-\text{N.E.} \left| \frac{n}{10} KCl \right| \text{Salicylaldehyd} \left| x\,Na\text{-Salicylat} \right| \frac{n}{10} KCl \left| \text{N.E.} \right.$$

geben die Konzentrationsfunktion des Natriumsalicylates, vermehrt um einen für die Messungen merklich konstanten, aber unbekannten Betrag. der vom Potentialsprung

$$\frac{n}{10} KCl \mid \text{Salicylaldehyd}$$

herrührt.

Die in Beutners ersten Versuchen an den Grenzen[2]):

$$\frac{n}{10} KCl \left| \begin{array}{c} \text{Salicylaldehyd,} \\ \text{gesättigt an Salicylsäure} \end{array} \right| x\,KCl$$

angetroffenen und von der Konzentration des Chlorkaliums abhängig gefundenen Potentialdifferenzen dürfen nicht diesem selbst zugeschrieben werden, sondern hängen in Wahrheit von der, in die wässerige Lösung hineindiffundierenden, Salicylsäure ab. In Ziffer 5 wurde dargetan, dass und wie der betreffende Potentialsprung von der Konzentration des Zusatzelektrolyten beeinflusst wird. Viele Versuche bei Beutner sind durch die Wirkung dieses Einflusses zu deuten; unter anderen sei auf die an der Kette[3]):

$$\text{N.E.} \left| \frac{n}{10} KCl \right| \begin{array}{c} \text{Ölsäure} \\ \text{in Amylalkohol} \end{array} \left| x\,KCl \right| \text{N.E.}$$

gemessenen E. K. hingewiesen. Dafür aber, dass die Alkalichloride für sich allein solche Potentialdifferenzen nicht entwickeln, verweisen wir auf unsere Versuche mit Chlornatrium—Chlorkalium unter Ziffer 2 am Ende. Ebenso können wir auf einen Versuch von J. Loeb und R. Beutner[4]) verweisen mit der Kette:

$$\text{N.E.} \left| \frac{n}{10} KCl \right| \text{Amylalkohol (rein)} \left| x\,KCl \right| \text{N.E.},$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 329 (1913).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 325 (1913) und Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 389 (1914).

[3]) Jacques Loeb und R. Beutner, Biochem. Zeitschr. **51**, 295 (1913).

[4]) Ebenda, S. 296.

die fast keine Spannung erzeugte. Übrigens erhielt Beutner auch mit einer Kette[1]):

$$\text{N.E.} \mid \frac{n}{10}\,KCl \mid o\text{-Kresol} \mid \frac{n}{1000}\,KCl \mid \text{N.E.}$$

keine Spannung, weil hier die Adsorptive fehlen. Salicylaldehyd an Stelle von Kresol ergibt eine solche ohne weiteres nur, weil in demselben stets etwas Salicylsäure enthalten zu sein pflegt.

Die von ihm gemessenen Potentialdifferenzen hält Beutner[2]) für diejenigen, die zum Verteilungsgleichgewicht eines Salzes zwischen zwei Medien gehören. Wir glauben, dass diese Auffassung vor der Gesamtheit der von uns beigebrachten experimentellen Tatsachen nicht bestehen kann. Aber auch die theoretische Darlegung Beutners, durch die bewiesen werden soll, dass gerade die Kationen einen positiven, und die Anionen einen negativen Effekt verursachen, müssen wir beanstanden.

Nach Beutner hat man in einer Kette von der beispielsweisen Zusammensetzung:

$$+\text{N.E.} \mid KCNS \text{ in Wasser} \mid \text{Öl} \mid NaCl \text{ in Wasser} \mid \text{N.E.}$$
$$\pi_{KCNS}\ \pi_{NaCl}$$

zwei zum Verteilungsgleichgewicht gehörige Potentialsprünge π_{KCNS} und π_{NaCl}. Die E.K. der Kette ist gleich dem Unterschiede $\pi_{KCNS} - \pi_{NaCl}$. Jeder der beiden Einzelpotentialsprünge ist durch eine Kette definiert von der Gestalt:

$$\underset{\pi_1}{\text{Kalium}} \mid KCNS \text{ in Wasser} \mid \underset{\pi_{KCNS}}{KCNS \text{ in Öl}} \mid \underset{\pi_2}{\text{Kalium}}$$

Da $$(\pi_1 - \pi_2) + \pi_{KCNS} = \text{Null sein muss,}$$

und:
$$\pi_1 = \varepsilon_1 + \frac{RT}{F} \ln (C_{K^\cdot})_{\text{Wasser}}$$
$$\pi_2 = \varepsilon_2 + \frac{RT}{F} \ln (C_{K^\cdot})_{\text{Öl}}$$

zu setzen ist, so folgt:

$$-\pi_3 = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)_K + \frac{RT}{F} \ln \frac{(C_{K^\cdot})_{\text{Wasser}}}{(C_{K^\cdot})_{\text{Öl}}} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)_K + \frac{RT}{F} \ln \frac{a\, C_{KCNS,\,\text{Wasser}}}{a'\, C_{KCNS,\,\text{Öl}}},$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 392 (1914). — Vgl. auch die entsprechenden Ketten mit lecithinhaltigem und reinem Guajacol bei Loeb und Beutner [Biochem. Zeitschr. **51**, 291 (1913)], in denen offenbar das käufliche Lecithin die adsorbierbaren und wasserlöslichen Ionen liefert, während mit reinem Guajacol fast keine E. K. entsteht.

[2]) Zusammenfassende Berichte in Trans. Amer. Elektrochem. Soc. **23**, 401 (1913) und in Neuburgers Elektrochem. Zeitschr. **22**, 177 (1915).

wenn a und a' die Dissociationsgrade und C_{KCNS} die analytischen Konzentrationen des Rhodankaliums in Wasser und Öl beim Verteilungsgleichgewicht bedeuten.

Ebenso folgt für π_{NaCl}:

$$-\pi_{NaCl} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)_{Na} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a\, C_{NaCl,\,\text{Wasser}}}{a'\, C_{NaCl,\,\text{Öl}}}$$

(a und a' sind die Dissociationsgrade von $NaCl$ in Wasser und Öl).

Somit entsteht, wenn $a\, C_{KCNS,\,\text{Wasser}} = a\, C_{NaCl,\,\text{Wasser}}$ gemacht wird:

$$\pi_{KCNS} - \pi_{NaCl} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)_{Na} - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)_K + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'\, C_{KCNS,\,\text{Öl}}}{a'\, C_{NaCl,\,\text{Öl}}}.$$

Indem Beutner den Unterschied der Differenzen der Normalpotentiale später[1]) vernachlässigt, findet er schliesslich:

$$\pi_{KCNS} - \pi_{NaCl} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'\, C_{KCNS,\,\text{Öl}}}{a'\, C_{NaCl,\,\text{Öl}}}.$$

Ist die Öllöslichkeit von $KCNS$ gross gegen diejenige von $NaCl$, so wird offenbar dieser Ausdruck positiv sein. Beutner meint nun, dass immer, wenn eine erhebliche E. K. entsteht, die Öllöslichkeit des betreffenden Salzes, sei es nun Rhodankalium, Anilinhydrat, Natriumoleat, Salicylsäure oder was immer, gross sei gegen diejenige des auf der Gegenseite befindlichen Chlornatriums oder Chlorkaliums. Dann musste man offenbar für diese sämtlichen Stoffe, einerlei, wie ihre Anionen und Kationen beschaffen sind, einen positiven, d. h. einen Effekt gleichen Sinnes erwarten. Statt dessen kommt Beutner durch eine, uns völlig unzulässig erscheinende, Vertauschung der dreiphasigen Ketten mit Konzentrationsketten in nichtwässeriger Phase, die im Original nachgesehen werden möge[2]), zu dem merkwürdigen Ergebnis, dass die Anionen und Kationen der in der Ölphase leicht löslichen Salze das Vorzeichen der E. K. der dreiphasigen Ketten gerade so bestimmen müssten, wie es experimentell gefunden wird.

Allein von aller Rechnung abgesehen, ist es wahrscheinlich schon physikalisch ausgeschlossen, die E. K. der dreiphasigen Ketten aus dem Potentialsprung des Verteilungsgleichgewichtes abzuleiten, weil dieser nämlich vermutlich gar nicht existiert. Wir haben darauf schon unter Ziffer 3 hingewiesen.

Schreiben wir nochmals für die Kette:

---

[1]) Elektrochemische Zeitschr. **22**, 179 (1915).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 395 (1914); Elektrochem. Zeitschr. **22**, 181 (1915).

$$M \;\Big|\; \underset{\pi_1}{MZ}\ \underset{\text{Phase I}}{\Big|}\ \underset{\pi_3}{MZ}\ \underset{\text{Phase II}}{\Big|}\ \underset{\pi_2}{M}$$

wo M ein Metall und MZ ein Salz von M bedeutet, das in den Phasen I und II im Verteilungsgleichgewicht vorliegt, die thermodynamisch notwendige Bedingung hin:

$$\pi_1 - \pi_2 + \pi_3 = 0$$

oder:
$$\left[\varepsilon_1 + \frac{RT}{F} \ln (C_{M^\cdot})_{\text{I}}\right] - \left[\varepsilon_2 + \frac{RT}{F} \ln (C_{M^\cdot})_{\text{II}}\right] = -\pi_3$$

oder:
$$(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_1 C_1}{\alpha_2 C_2} = -\pi_3,$$

wo C_1 und C_2 die analytischen Konzentrationen von MZ in I und II und α_1 und α_2 ihre Dissociationsgrade bedeuten. Ist $\pi_3 = 0$, so heisst dies, dass $\pi_1 = \pi_2$ ist und dass der Unterschied der Normalpotentiale $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ aus den beim Verteilungsgleichgewicht vorhandenen Ionenkonzentrationen berechenbar ist.

Bisher lag die experimentelle Begründung dafür, dass $\pi_3 = 0$ ist, in dem Befunde von Walden[1]), dass die Ionenkonzentration gesättigter (also im Verteilungsgleichgewicht befindlicher) Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln sich verhalten wie die dritten Potenzen der Dielektrizitätskonstanten (D_1 und D_2) der Medien. Die Beziehung:

$$\left(\frac{D_1}{D_2}\right)^3 = \frac{(C_{M^\cdot})_{\text{I}}}{(C_{M^\cdot})_{\text{II}}}$$

ist aber eine hinreichende Bedingung für das Nullwerden von π_3[2]).

Ganz neuerdings hat man nun eine Bestätigung für $\pi_3 = 0$ erhalten durch den Nachweis, dass für gesättigte Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln $\pi_1 = \pi_2$ ist. Indem E. Newbery[3]) mit gesättigten wässerigen und alkoholischen Lösungen von Chlornatrium und Chlorammonium Lippmannsche Elektrokapillarkurven aufnahm, fand er, dass die absoluten Potentialsprünge am Quecksilber in entsprechenden gesättigten Lösungen einander gleich sind. Wenn es erlaubt ist, was zu prüfen sein wird, dieses Ergebnis auszudehnen auf nichtmischbare Salzlösungen, die im Verteilungsgleichgewicht stehen, so wäre damit das Bestehen der Beziehung:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_2 C_2}{\alpha_1 C_1}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 707 (1906).

[2]) Vgl. E. Baur, Zeitschr. f. Elektochemie **11**, 936 (1905); **12**, 725 (1906).

[3]) Journ Chem. Soc. London **107**, 852, 1520 (1915).

auch unabhängig von der Beziehung zu den Dielektrizitätskonstanten erwiesen.

Zusammenfassung.

Es werden Voltasche Ketten gemessen, die eine nichtwässerige, flüssige Phase zwischen zwei gleichen wässerigen Phasen enthalten. Zu der einen der letzteren werden Pikrate oder Strychninsalze zugesetzt, wodurch E. K. geweckt werden, deren Verhalten in bezug auf mehrere Variable, wie Zeit, Mengenverhältnis und Zusätze, untersucht werden. Das gesamte Verhalten charakterisiert die fraglichen Potentialdifferenzen als Ionen-Adsorptions-Potentiale.

Zürich, Physik.-chem. Laborat. der Eidg. Techn. Hochschule;
August 1916.

Nachschrift. Die geplante weitere Ausdehnung dieser Untersuchung ist durch den beklagenswerten, plötzlichen Tod meines Schülers S. Kronmann unterbrochen worden. Ergänzende Mitteilungen müssen einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. E. Baur.

Reaktionen mit halogensubstituierten Säuren. II[1]).

Einwirkung von Natriummethylat auf Monobrombernsteinsäure, α-Bromisobuttersäure, β-Brombuttersäure und α-Brompropionsäure.

Von

E. Höst Madsen.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Kopenhagen.)

(Eingegangen am 19. 5. 16.)

I. Theoretisches.

In früheren Arbeiten[2]) habe ich die Einwirkung von methylalkoholischen Alkalien auf einige bromsubstituierte Säuren untersucht. Es zeigte sich, dass bei der Einwirkung von wasserfreiem Natriummethylat auf monobrombernsteinsaures Natrium sich Methoxybernsteinsäure und etwas Fumarsäure bildet; ein Zusatz von ganz wenig Wasser zum Reaktionsgemisch bewirkt aber, dass die Methoxylwirkung fast völlig zurückgedrängt wird, und es bildet sich Apfelsäure[3]); in Gegenwart von 3 Äquiv. H_2O in 0·1-mol. Lösung findet man im Reaktionsprodukt nur 3 % Methoxysäure. Die mittels Titrierung des Alkaliüberschusses berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten in wasserfreien und wasserhaltigen Lösungen sind auch sehr verschieden; in Lösungen, die bzw. 0, 1 und 3 Äquiv. H_2O enthalten, verhalten die Konstante sich wie 1 : 2 : 4.

Bei Bromessigsäure und α-Brompropionsäure haben dagegen so kleine Wassermengen keinen Einfluss, weder auf die Reaktionsgeschwindigkeit noch auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Es ist also scheinbar ein Zusammenhang zwischen Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit und Änderungen der Art der Reaktionsprodukte.

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 537 (1914).

[2]) Kritiske Studier over Alkoholaters og Basers Indvirkning paa organiske Halogenforbindelser. Kjöbenhavn 1912, S. 92; Journ. Chem. Soc **103**, 965 (1913).

[3]) Vgl. Walden, Ber. d. d. chem Ges. **29**, 133 (1896); **30**, 2795 u. 3146 (1897); **32**, 1833 (1899).

Die bei Brombernsteinsäure nach der Formel für bimolekulare Reaktionen berechneten Konstanten sinken im Laufe der Reaktion. Dieser und andere Umstände führten mich zu der Annahme, dass ein Zwischenprodukt gebildet wird, das mit messbarer Geschwindigkeit weiter reagiert, und zwar viel schneller mit Wasser als mit der wasserfreien Lösung[1]).

Fast gleichzeitig wurde aber durch die bahnbrechenden Arbeiten von Senter[2]) und Holmberg[3]) der experimentelle Beweis erbracht für die Bildung von unbeständigen Zwischenprodukten bei Reaktionen mit halogensubstituierten Säuren. Die genannten Verfasser haben beide durch gleichzeitige Titrierungen mit Säure (bzw. Alkali) und Silberlösung gefunden, dass bei einigen Reaktionen dieser Art die Säurebildung und die Bromidbildung nicht gleich schnell vor sich gehen, wie nach dem Schema:

$$RBrCOONa + NaOH = ROHCOONa + NaBr$$

zu erwarten sei, sondern die Bromidbildung verläuft etwas schneller als die Säurebildung. Senter denkt sich, dass esterartige Zwischenprodukte entstehen, z. B. in konzentrierter Lösung:

$$CH_2BrCOONa + CH_2BrCOONa = CH_2BrCOO\,.\,CH_2COONa + NaBr.$$

Holmberg, der die Reaktion mit Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung untersucht hat, meint, dass als Zwischenprodukt ein Lacton entsteht:

$$'OOC\,.\,CHBr\,.\,CH_2\,.\,COO' = 'OOC\,.\,\overline{CH\,.\,CH_2\,.\,COO} + Br'.$$

In beiden Fällen findet bei der Entstehung des Zwischenprodukts eine Bromidbildung, aber erst bei der Zersetzung desselben eine Vermehrung der Säuremenge statt.

Senters Theorie fordert eine bimolekulare Reaktion, Holmbergs eine monomolekulare, und die experimentellen Untersuchungen der beiden Autoren ergaben Resultate in Übereinstimmung hiermit[4]). Möglich ist

[1]) Kritiske Studier, S. 123 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2318 (1912); Senter u. Bulle, Journ. Chem. Soc. **101**, 2528 (1912); Senter u. Ward, ebenda **101**, 2534 (1912); Senter u. Wood, ebenda **107**, 1075 (1915).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1713 u. 2997 (1912); Journ. f. prakt. Chemie **88**, 553 (1913).

[4]) Johansson fand (in Holmbergs Laboratorium) bei der Einwirkung von 1 Äquiv. *NaOH* auf brombernsteinsaures Natrium eine gemischte Reaktion erster und zweiter Ordnung, indem die Laktonbildung monomolekular, die Fumarsäurebildung bimolekular ist [Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 573 (1913)].

es dann, dass in so verschiedenen Fällen, wie die von Senter und von Holmberg untersuchten, Zwischenprodukte von ganz verschiedener Art entstehen können.

Ich habe jetzt die Brombernsteinsäure einer erneuten Untersuchung unter Anwendung der Silbertitrierungsmethode unterworfen und dabei eine Bestätigung meiner früher gemachten Annahme gefunden. Es bildet sich bei der Einwirkung von Natriummethylat auf brombernsteinsaures Natrium ein Zwischenprodukt, dessen Art nicht näher untersucht wurde. Dieses Zwischenprodukt bildet sich gleich schnell in wasserfreier Lösung und in solchen, die 1—3 Äquiv. H_2O enthalten. Es ist sehr beständig in wasserfreier Lösung, so dass bis 76 % der angewandten Menge Brombernsteinsäure als Zwischenprodukt in der Lösung aufgefunden werden konnte[1]). Mit Wasser reagiert es viel schneller als mit Methylalkohol. In Gegenwart von 3 Äquiv. H_2O wird dann die Hauptmenge des Zwischenproduktes in Apfelsäure überführt, und es entstehen nur wenige Prozent Methoxybernsteinsäure.

Worauf beruht nun die Eigenschaft der Brombernsteinsäure, mit so winzigen Wassermengen in methylalkoholischer Lösung zu reagieren?

Um diese Frage zu lösen, war es notwendig andere Säuren aufzufinden, die dieselbe Eigenschaft besitzen. Man findet in der Literatur einige Beobachtungen über Hydroxydwirkung bei Einwirkung von alkoholischer Kaliumhydroxydlösung auf bromsubstituierte Säuren, nämlich bei Bromisobernsteinsäure[2]) und α-Monobromisobuttersäure[3]), wo bzw. Oxyisobernsteinsäure und α-Oxyisobuttersäure als Bestandteil der Reaktionsprodukte gefunden wurden.

Die Bromisobernsteinsäure liess sich leider nicht für meine Versuche verwenden, indem das normale Natriumsalz unlöslich in Methylalkohol ist.

Bei α-Bromisobuttersäure wurden die Verhältnisse genau untersucht. In den Konzentrationen, mit welchen ich arbeitete, konnte eine Hydroxydwirkung wie die von Bischoff beobachtete nicht wahrgenommen werden. Sowohl in wasserfreier Lösung als auch in Gegenwart von 3 Äquiv. H_2O bilden sich nahezu die theoretischen Mengen Methoxysäure.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind nicht sehr verschieden, doch ist eine geringe Steigung der Geschwindigkeit bei Wasserzusatz deutlich wahrnehmbar.

---

[1]) Vgl. Tabelle 3, S. 107.

[2]) Tanatar, Lieb. Ann. **273**, 40 (1893).

[3]) Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1041 (1891).

Die Reaktion ist bei hinreichender Verdünnung von erster Ordnung, indem die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Säurekonzentration und der OCH_3'-Konzentration ist. In konzentrierter Lösung kann das Salz auch mit den OCH_3'-Ionen reagieren, so dass eine Reaktion von zweiter Ordnung neben derjenigen von erster Ordnung verläuft. Dieses wurde bei der Behandlung von einer 0·1-mol. Salzlösung mit einem Überschuss von 3 Äquiv. $NaOCH_3$ gefunden.

Br-i-buttersaures Natrium	$NaOCH_3$		k_1
0·1	0·1	wasserfrei	0·0153
0·1	0·1	3 Äquiv. H_2O	0·0168
0·1	0·3	wasserfrei	0·0191[1])
0·05	0·05	„	0·0161
0·05	0·15	„	0·0166

Die Messungen wurden durch Ermittlung des Alkaliüberschusses ausgeführt. Wenigstens in den Fällen, wo eine regelmässige Reaktion von erster Ordnung stattfindet, ist es höchst wahrscheinlich, dass die Bromidbildung und Säurebildung gleich schnell verlaufen. Experimentell konnte es nicht festgestellt werden, weil die Bromisobuttersäure fast momentan mit Silbernitrat reagiert, so dass eine Titrierung mit Silberlösung unmöglich ist.

Auch hier lagen die Verhältnisse also anders als bei der Brombernsteinsäure. Diese unterscheidet sich aber von den übrigen untersuchten Säuren dadurch, dass das Bromatom in β-Stellung zu einer Carboxylgruppe steht, und der Gedanke lag nahe, dass die besonderen Reaktionsverhältnisse bei dieser Säure auf der β-Stellung des Bromatoms beruhen. Um dieses zu prüfen, wurden noch zwei andere β-bromsubstituierte Säuren dargestellt, nämlich β-Brombuttersäure und β-Brompropionsäure.

Bei diesen beiden Verbindungen wurde die Bildung eines Zwischenproduktes festgestellt, indem die Bromidbildung schneller als die Säurebildung verläuft. Die β-Brombuttersäure zeigt ähnliche kinetische Verhältnisse wie die Monobrombernsteinsäure. Das Zwischenprodukt bildet sich gleich schnell in wasserfreier Lösung und in Gegenwart von 3 Äquiv. Wasser; es zersetzt sich aber langsamer in der wasserfreien als in der wasserhaltigen Lösung, doch ist der Unterschied hier nicht so gross wie bei der Brombernsteinsäure.

[1]) k_1 sinkt im Laufe der Reaktion.

	Reaktionszeit	Bromidbildung[1])	Säurebildung[1])
Lösung wasserfrei	ca. 4 St.	93 %	49 %
„ enth. 3 Äquiv. H_2O	ca. 4 St.	93 %	60 %

Die Reaktionskonstanten wurden nach der Formel für Reaktionen erster Ordnung berechnet. Die bei Silbertitrierung gefundenen Werte sinken ein wenig im Laufe der Reaktion; die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch nicht unabhängig von der Konzentration und von der Natriummethylatmenge. Diese beiden Umstände zeigen, dass hier eine gemischte Reaktion erster und zweiter Ordnung vorliegt. Bei einem Überschuss von 1 Äquiv. $NaOCH_3$ ist die Reaktion erster Ordnung die überwiegende, wie aus den für verschiedene Konzentrationen zur halben Zersetzung erforderlichen Zeiten ersichtlich ist. Diese Zeit ist bei monomolekularen Reaktionen unabhängig von der Konzentration, dagegen umgekehrt proportional mit derselben bei bimolekularen. Bei β-Brombuttersäure sind diese Zeiten bei 0·05 und 0·1-mol. Lösungen bzw. 77 und 57 Minuten. Das Verhältnis $^{77}/_{57} = 1{\cdot}35$ zeigt, dass die Reaktion erster Ordnung die vorherrschende ist, indem diese das Verhältnis 1, diejenige zweiter Ordnung das Verhältnis 2 fordert.

In Analogie mit den Verhältnissen bei Monobrombernsteinsäure konnte man erwarten, in den Reaktionsprodukten eine reichliche Menge Methoxysäure zu finden. Dies ist jedoch nicht der Fall; selbst in wasserfreier Lösung wurden nur ca. 2 % der theoretischen Menge gefunden. Vielleicht bildet sich fast nur Crotonsäure bei der Reaktion; doch sind die β-Buttersäurederivate so unbeständig, dass es immerhin möglich ist, dass sich β-Methoxybuttersäure primär bildet, die dann in Crotonsäure und Methylalkohol zerfällt.

Die Versuche mit β-Brompropionsäure und anderen Säuren werden jetzt fortgesetzt.

Wie oben erwähnt[2]), habe ich in früheren Arbeiten die kinetischen Verhältnisse bei der Einwirkung von methylalkoholischen Alkalien auf Bromessigsäure und α-Brompropionsäure untersucht. Bei Bromessigsäure, die nur in einer Konzentration untersucht wurde, fand ich, wie zu erwarten[3]), eine regelmässig verlaufende Reaktion zweiter Ordnung, bei α-Brompropionsäure, wo die Reaktion mit äquivalenten Mengen in verschiedenen Konzentrationen untersucht wurde, kam ich zu dem Schluss, dass eine Reaktion erster Ordnung vorlag.

[1]) In Prozenten der theoretischen Menge angegeben.

[2]) Vgl. S. 98.

[3]) van 't Hoff, Etudes de dyn. chim., S. 18, 1884.

Senter, der früher die Reaktionen dieser beiden Säuren in wässeriger Lösung studiert hat[1]), hat nun gleichfalls ihr Verhalten in methylalkoholischer Lösung untersucht[2]). Bei Bromessigsäure fand er, dass die in verschiedenen Konzentrationen ermittelten Reaktionskonstanten genau wie in wässeriger Lösung[3]) in geringem Grade mit steigender Konzentration und mit steigendem Überschuss von Natriummethylat wachsen. Worauf dieses Verhältnis beruht, wissen wir noch nicht; Senter nennt die Möglichkeit, dass es auf einer verschiedenen Ionisation des Natriummethylats beruht; jedenfalls hält er aus diesem Grunde die Reaktion für pseudobimolekular. Diese Auffassung kann ich aber nicht teilen, ich meine vielmehr, dass die Reaktion in jeder einzelnen Konzentration eine rein bimolekulare ist. Und gerade in Übereinstimmung mit Senters Anschauungen lässt sich eine befriedigende Erklärung der Sache finden. Wenn nämlich seine Anschauung richtig ist, dass bei Bromessigsäure das undissociierte Salz schneller reagiert als das Anion[4]), muss mit steigender Konzentration der Lösung die relative Menge von undissociiertem Salz zunehmen und die Reaktionsgeschwindigkeit somit wachsen.

Eine sehr interessante Erklärung dieser und ähnlicher Phänomene gibt übrigens Holmberg[5]) in seiner öfters diskutierten Kationtheorie.

Bei α-Brompropionsäure hat Senter die Einwirkung von verschiedenen Natriummethylatmengen auf das Natriumsalz studiert und gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Natriummethylatkonzentration zunimmt. Er schliesst daraus, dass eine gemischte Reaktion erster und zweiter Ordnung vorliegt, indem sowohl Natriummethylat als auch Methylalkohol mit dem Salz reagieren[6]).

Ich habe eine erneute Untersuchung der Frage unternommen, um die Art der Reaktion bei verschiedenen Mengenverhältnissen der reagierenden Substanzen festzustellen. Ich fand, dass bei Verwendung eines Überschusses von 3 Äquiv. Natriummethylat k_2[7]) im Laufe des einzelnen Prozesses konstant ist und nur wenig von Konzentrationsänderungen

[1]) Journ. Chem. Soc. **91**, 460 (1907); **95**, 1827 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 511 (1910); Journ. Chem. Soc. **99**, 1049 (1911); **101**, 2528 u. 2534 (1912).

[2]) Journ. Chem. Soc. **107**, 1070 (1915).

[3]) van 't Hoff, loc. cit.

[4]) Loc. cit.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147; **80**, 573; **84**, 451 (1912—13).

[6]) Senter sagt, dass ich die Geschwindigkeit unabhängig von der Natriummethylatkonzentration gefunden habe. Dies beruht auf einem Missverständnis, weil ich früher nur mit äquivalenten Mengen gearbeitet habe.

[7]) k_1 und k_2 sind die Konstanten bzw. für Reaktionen erster und zweiter Ordnung.

beeinflnsst wird, so dass hier, wie es auch aus Senters Zahlen hervorgeht, im wesentlichen eine Reaktion zweiter Ordnung vorliegen muss. Doch ist die Reaktion erster Ordnung nicht gänzlich aufgehoben, wie die kleine Steigung von k_2 mit abnehmender Konzentration zeigt.

Senter hat nicht die Wirkung von Konzentrationsänderungen bei äquivalenten Mengen von Salz und Natriummethylat studiert; er untersucht nur einen Fall mit äquivalenten Mengen und berechnet hier die Konstante nach der Formel für Reaktionen zweiter Ordnung. Hier zeigen aber meine früheren Versuche[1]): 1. dass k_1 im Laufe der Reaktion nahezu konstant ist und nur eine geringe Neigung zum Sinken hat; 2. dass k_1 wohl nicht ganz unabhängig von der Konzentration ist, aber nur wenig mit steigender Konzentration zunimmt; 3. dass die Zeiten der halben Zersetzung (vgl. oben) für 0·05- und 0·1-mol. Lösungen sich wie $\frac{233}{199} = \frac{1{\cdot}17}{1}$ verhalten.

Diese Tatsachen zeigen, dass die Reaktionen mit äquivalenten Mengen überwiegend von erster Ordnung sind, dass aber nebenbei eine geringe Reaktion von zweiter Ordnung durch Einwirkung von Natriummethylat stattfindet.

In guter Übereinstimmung hiermit ergibt es sich aus Senters Versuchen, dass bei den Reaktionen des Natriumsalzes mit Methylalkohol und mit einem Überschuss von 1 Äquiv. Natriummethylat die Reaktionsgeschwindigkeiten nur wenig verschieden sind. Bei Umrechnung seiner Zahlen[2]) erhält man:

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. CH_3ONa: $k_1 = 0{\cdot}00075$,
0·1-mol. *Na*-Salz + CH_3OH: $k_1 = 0{\cdot}00067$.

Der Reaktionsmechanismus bei α-Brompropionsäure ist also ganz verschieden bei einem Überschuss von 1 und bei einem solchen von 3 Äquiv. Natriummethylat. Etwas ähnliches hat Holmberg[3]) bei α-Brombuttersäure in wässeriger Lösung gefunden.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der von Senter und von mir erhaltenen Resultate.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Senter berechnet die erste Reaktion nach der Formel für bimolekulare Reaktionen; bei der zweiten, wo die Bromidbildung schneller als die Säurebildung verläuft, benutzt er die Alkalititrierung bei der Berechnung; weil es aber die Reaktion der Brompropionsäure selbst ist, die in dieser Verbindung interessiert, habe ich die Konstante nach der Silbertitrierung berechnet.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 593 (1912).

α-brompropionsaures Natrium	$NaOCH_3$	*Senter*[1])	*Höst Madsen*	
		k_2	k_2	k_1
0·1-mol.	0·3-norm.	0·0054	0·022	
0·1 „	0·1 „	0·0074	(0·044)	0·0036
0·05 „	0·35 „	0·0054		
0·05 „	0·15 „	0·0060	0·025	
0·05 „	0·1 „	0·0074		
0·05 „	0·05 „		(0·064)	0·0028

Meine Versuche sind bei 64·0°, Senters bei 52·4° ausgeführt. Die Zahlen in Paranthesen sind nur berechnet, um einen Vergleich mit der Senterschen Reihe zu erleichtern.

II. Experimentelles.

Die Darstellung von wasserfreiem Methylalkohol, Monobrombernsteinsäure und α-Brompropionsäure ist früher beschrieben[2]). Von der erstgenannten Säure wurde das durch Extraktion der wässerigen Lösung mit Äther gereinigte Präparat benutzt; 1 Säureäquiv. = 98·9 (ber. 98·5). Die α-Brompropionsäure war kristallisiert und hatte das Säureäquiv. 153·3 (ber. 153·0).

α-Bromisobernsteinsäure wurde aus Isosuccinamid dargestellt[3]). Diese Verbindung wurde mit Natronlauge gekocht, die Isobernsteinsäure wurde mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht, mit Äther ausgeschüttelt, nach Verdunsten des Äthers aus Äther-Benzolmischung umkristallisiert und in ätherischer Lösung bromiert. 1 Säureäquiv. des Rohproduktes = 99·4 (ber. 98·5).

α-Bromisobuttersäure wurde durch Reinigung des Kahlbaumschen Präparates erhalten. Dieses bestand aus farblosen Kristallen mit einer gelblichen Flüssigkeit gemischt. 50 g wurden zentrifugiert; der kristallinische Teil, 35 g, wurde mit 4 g Benzol auf dem Wasserbade geschmolzen und nach Auskristallisation zentrifugiert. Aus der Mutterlauge wurden mehrere Kristalle gewonnen. Ausbeute 28 g. Schmelzp. 49°. 1 Säureäquiv. = 166·8 (ber. 167·0)[4]).

β-Brombuttersäure wurde aus Crotonsäure durch Behandlung mit

[1]) Die von Senter berechneten Werte sind mit dem Faktor $2 \cdot 10^3$ multipliziert worden, um meiner Berechnungsart zu entsprechen.

[2]) Kritiske Studier. S. 126 und Journ. Chem. Soc. **103**, 967 (1913).

[3]) Meyer u. Bock, Lieb. Ann. **347**, 98 (1906).

[4]) Während die anderen Säuren mit Barytlösung titriert wurden, wurde bei α-Bromisobuttersäure 0·1-norm. Natriumäthylatlösung verwendet, weil diese Säure so schnell mit Baryt reagiert, dass eine Titrierung unmöglich ist.

trockenem Bromwasserstoffgas[1]) erhalten. Das entstandene Öl kristallisierte nach Abkühlung und Impfung. Die Kristalle wurden zentrifugiert, mit Benzol gewaschen und wiederholt aus wenig Benzol umkristallisiert (1 ccm Benzol für 15 g Substanz). Schmelzp. 19·6—20·00°. 1 Säureäquiv. = 167·0 (ber. 167·0).

Die Ausführung der Versuche war dieselbe wie früher. Das Lösungsmittel war wasserfreier Methylalkohol. Bei den kinetischen Versuchen wurde der Alkaliüberschuss mit 0·1-norm. Salpetersäure titriert, die Lösung wurde mit einem Tropfen 0·1-norm. Natriumhydroxydlösung alkalisch gemacht, mit kohlensäurehaltigem Wasser entfärbt, mit 3 Tropfen einer 10%igen Kaliumchromatlösung versetzt und mit 0·1-norm. Silbernitratlösung zur Ermittlung des Bromidgehalts titriert[2]). Die Resultate sind in den bzw. mit *Alk* und *Ag* bezeichneten Kolonnen aufgeführt, wo $b \div x_2$ die $NaOCH_3$-Konzentration, $a \div x_1$ die Konzentration von bromsubstituierter Säure bedeuten. Anf. in den Tabellen mit gleichzeitiger Alkali- und Silbertitrierung bedeutet den Anfangstiter gleich nach der Mischung der Lösungen; die Zahlen sind zum Vergleich in den Kolonnen von $a \div x_1$ und $b \div x_2$ mitaufgeführt. Als Basis ($t = 0$) wurde die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nach 10 Minuten Aufenthalt im Thermostat benutzt. t ist in Minuten angegeben. k_1 und k_2 sind die Konstanten für Reaktionen bzw. erster und zweiter Ordnung. Bei der Berechnung von k_2 ist eine Korrektion für die Konzentrationsänderung beim Erwärmen eingeführt; diese Korrektion beträgt für Versuche bei 64° 0·9395. Überall wo Silbertitrierungen ausgeführt sind, wurden diese als Grundlage der Konstantenberechnung benutzt.

Monobrombernsteinsäure.

Tabelle 1.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei).
Jede Portion = 15 ccm. Temperatur 25·8°.

t	$150\,(b \div x_2)$ *Alk*	$150\,(a \div x_1)$ *Ag*	k_1
Anf.	14·91	14·60 (15·00)	
0	14·76	13·98	
46½	14·51	12·42	0·00255
114	14·22	10·40	0·00260
177	13·94	8·85	0·00258
401	13·21	5·67	0·00225

[1]) Brulé, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 5, 1019 (1909).
[2]) Methode von Holmberg, Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1713 (1912).

Tabelle 2.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ + 3 Äquiv. H_2O.
Jede Portion = 15 ccm. Temperatur 25·8°.

t	$150\,(b - x_2)$ *Alk*	$150\,(a - x_1)$ *Ag*	k_1
Anf.	15·41	14·55 (15·00)	
0	15·23	13·95	
44	14·94	12·45	0·00259
120	14·41	10·20	0·00261
217	13·91	8·15	0·00248
373	—	6·05	2·00224

Der Anfangstiter mit Silberlösung zeigt, wie fortgeschritten die Bromidbildung bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen (3—5) Minuten ist; die Zahl in Parenthesen gibt den wirklichen Anfangswert.

Meine früheren Versuche waren bei 64·0° ausgeführt. Die Bromidbildung verläuft bei dieser Temperatur zu schnell, um eine kinetische Berechnung zu erlauben; die folgenden Versuche zeigen, dass auch hier die Bromidbildung gleich schnell in wasserfreier und wasserhaltiger Lösung vor sich geht.

Tabelle 3.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei).
Jede Portion = 15 ccm. Temperatur 64·7°.

t	$150\,(b - x_2)$ *Alk*	$150\,(a - x_1)$ *Ag*
Anf.	15·16	14·35 (15·00)
0	13·54	3·60
14	13·02	1·58
34	12·53	1·05

Tabelle 4.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ + 3 Äquiv. H_2O.
Jede Portion = 15 ccm. Temperatur 64·7°.

t	$150\,(b - x_2)$ *Alk*	$150\,(a - x_1)$ *Ag*
Anf.	14·86	14·55 (15·00)
0	12·40	3·30
14	10·53	1·73
34	8·70	1·20

Der Unterschied zwischen der Alkalititrierung in wasserfreier und wasserhaltiger Lösung ist wohl in den zwei ersten Tabellen erkennbar, tritt aber viel deutlicher hervor bei den weiter fortgeschrittenen Reaktionen in Tabelle 3 und 4.

α-Bromisobuttersäure.

Die Versuche wurden alle bei 44·3—44·4° ausgeführt. Die Messungen sind alkalimetrisch.

Tabelle 5.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(a-x)$	k_1
0	17·08	
26	11·40	0·0156
55	7·41	0·0152
96	4·05	0·0150
147	1·80	0·0153
	Im Mittel	0·0153

Tabelle 6.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ + 3 Äquiv. H_2O. Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(a-x)$	k_1
0	16·82	
21	11·77	0·0170
48	7·57	0·0166
95	3·46	0·0167
$120^1/_2$	2·19	0·0169
	Im Mittel	0·0168

Tabelle 7.

0·1-mol. *Na*-Salz + 3 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 10 ccm.

t	$100\,(b \div x)$	$100\,(a-x)$	k_1
0	28·30	8·43	
26	25·00	5·13	0·0191
57	22·75	2·88	0·0188
103	21·22	1·35	0·0178

Tabelle 8.

0·05-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei.) Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(a-x)$	k_1
0	8·60	
24	5·85	0·0161
	Im Mittel	0·0161

Tabelle 9.

0·05-mol. *Na*-Salz + 3 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(b-x)$	$200\,(a \div x)$	k_1
0	28·20	8·58	
27	25·07	5·45	0·0168
55	23·03	3·41	0·0168
81	21·93	2·31	0·0162
		Im Mittel	0·0166

Wie oben erwähnt, ist eine Titrierung des gebildeten Bromids mit Silberlösung nicht möglich, weil die α-Bromisobuttersäure fast momentan mit Silbernitrat reagiert, wie die folgenden Versuche zeigen. In dem ersten Versuche wurde die bei der Reaktion gebildete Säure gemessen. In beiden Fällen wurde weniger als die theoretisch erforderliche Menge Silbernitrat genommen.

1. 15 ccm der Reaktionsmischung von Tabelle 5 wurden mit 0·1-norm. Salpetersäure nahezu neutralisiert und mit 7·0 ccm 0·1-norm. Silbernitratlösung versetzt. Nach 3 Minuten wurden 6·7 ccm 0·1-norm. Barytlösung zur Neutralisation verbraucht.

2. 5 ccm derselben Lösung wurden nach Neutralisation mit 2·6 ccm 0·1-norm. Silbernitratlösung versetzt und gleich in einen Kolben gegossen, der 0·2 ccm 0·1-norm. Rhodanlösung enthielt. Die Mischung verbrauchte zur Zurücktitrierung 0·2 ccm Silberlösung (Indikator: Eisenalaun).

Die Menge der gebildeten Methoxysäure wurde nach meiner früher benutzten Methode geprüft: Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand wurde zur Entfernung der letzten Spur von Methylalkohol in Wasser gelöst und wieder eingedampft, und in diesem Rückstand wurde eine direkte Methoxylbestimmung ausgeführt.

Zusammensetzung der Lösung	Menge	Reaktionszeit	Rückstand	Abgewogene Substanz	*AgJ*	Methoxysäurebildung
wie in Tabelle 5	20 ccm	47 St.	0·97 g	0·1789 g	0·1655 g	95·6 %
wie in Tabelle 6	20 ccm	47 St.	0·98 g	0·1872 g	0·1733 g	96·6 %

β-Brombuttersäure.

Die Messungen wurden bei 45·0—45·1° ausgeführt.

Tabelle 10.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 15 ccm.

t	$150\,(b \div x_2)\,Alk$	$150\,(a - x_1)\,Ag$	k_1
Anf.	14·74	14·85 (15·00)	
0	13·75	12·90	
28	11·63	9·02	0·0128
69	9·84	5·63	0·0120
135	8·29	2·78	0·0114
242	7·34	1·02 [1])	

[1]) Die Konstantenberechnung ist zu unsicher bei soweit fortgeschrittener Reaktion.

Tabelle 11.

0·1-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ + 3 Äquiv. H_2O. Jede Portion = 15 ccm.

t	$150\,(b - x_2)$ *Alk*	$150\,(a - x_1)$ *Ag*	k_1
Anf.	15·04	14·78 (15·00)	
0	13·75	12·55	
25	11·68	9·05	0·0131
44	10·59	7·25	0·0125
78	9·12	4·85	0·0122
128	7·75	2·83	0·0116
228	6·06	1·00[1])	

Tabelle 12.

0·05-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(b - x_2)$ *Alk*	$200\,(a - x_1)$ *Ag*	k_1
Anf.	9·86	9·90 (10·00)	
0	9·59	9·05	
29½	8·87	6·84	0·0095
70½	8·15	4·80	0·0090
135½	7·51	2·77	0·0087
193½	7·09	1·55	0·0091

Tabelle 13.

0·05-mol. *Na*-Salz + 3 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(b - x_2)$ *Alk*	$200\,(a - x_1)$ *Ag*	k_1
Anf.	29·97	9·92	
0	—	8·05	
28	26·93	5·15	0·0160
48	25·80	3·60	0·0168
79	24·85	2·32	0·0158

Methoxylbestimmung:

Zusammensetzung der Lösung	Menge	Reaktionszeit	Umbildung und Alkalität	Rückstand	Abgewogene Substanz	*AgJ*	Methoxysäurebildung
wie in Tab. 10	20 ccm	12 Tage	ca. 80 %	0·44 g	0·1926 g	0·0047 g	2 %
wie in Tab. 11	20 ccm	5 Tage		0·44 g	0·1964 g	0·0046 g	2 %

α-Brompropionsäure.

Die Messungen wurden bei 64·0° ausgeführt.

[1]) Die Konstantenberechnung ist zu unsicher bei soweit fortgeschrittener Reaktion.

Tabelle 14.

0·1-mol. *Na*-Salz + 3 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 10 ccm.

t	$100\,(b - x_2)$ *Alk*	$100\,(a - x_1)$ *Ag*	k_2
Anf.	29·88	10·00	
0	29·24	9·30	
50	26·97	6·98	0·0219
110½	25·03	4·97	0·0226
188	23·54	3·52	0·0214
		Im Mittel	0·0220

Tabelle 15.

0·05-mol. *Na*-Salz + 3 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(b - x_2)$ *Alk*	$200\,(a - x_1)$ *Ag*	k_2
Anf.	30·63	10·00	
0	30·35	9·53	
60	28·40	7·70	0·0259
121	27·10	6·30	0·0256
175	26·27	5·40	0·0248
305	24·38	3·68	0·0249
		Im Mittel	0·0254

Die Säurebildung und die Bromidbildung verlaufen in Tabelle 14 und 15 gleich schnell; die Abweichungen zwischen x_1 und x_2 liegen innerhalb der experimentellen Fehlergrenze. Bei der Konstantenberechnung sind die bei der Silbertitrierung gefundenen x-Werte benutzt.

Der folgende Versuch zeigt, dass auch bei äquivalenten Mengen der reagierenden Substanzen die Bromidbildung und die Säurebildung gleich schnell verlaufen.

Tabelle 16.

0·05-mol. *Na*-Salz + 1 Äquiv. $NaOCH_3$ (wasserfrei). Jede Portion = 20 ccm.

t	$200\,(b - x_2)$ *Alk*	$200\,(a - x_1)$ *Ag*	k_1 *Alk*	k_1 *Ag*
Anf.	10·13	10·00		
0	9·85	9·58		
100	7·30	7·05	0·00300	0·00308

Zusammenfassung.

Es wurde die Einwirkung von Natriummethylat auf die Natriumsalze einiger bromsubstituierten Säuren in methylalkoholischer Lösung untersucht.

Bei Monobrombernsteinsäure und β-Brombuttersäure entstehen Zwischenprodukte. Dieselben bilden sich gleich schnell in wasserfreier

Lösung und in Gegenwart von 3 Äquiv. H_2O, sie zersetzen sich aber schneller in letzterer Lösung. Dieses Verhältnis muss wahrscheinlich dem β-Charakter dieser beiden Säuren zugeschrieben werden und wurde bis jetzt nicht bei α-substituierten Säuren gefunden.

Die Reaktion ist bei Monobrombernsteinsäure und β-Brombuttersäure eine gemischte von erster und zweiter Ordnung, bei α-Bromisobuttersäure bei hinreichender Verdünnung von erster Ordnung.

Bei α-Brompropionsäure ist die Reaktion bei äquivalenten Mengen der reagierenden Substanzen wohl gemischt, aber doch überwiegend von erster Ordnung, mit einem Überschuss von 3 Äquiv. $NaOCH_3$ im wesentlichen von zweiter Ordnung.

Diese Arbeit ist im chemischen Laboratorium der Universität Kopenhagen ausgeführt worden. Ich spreche dem Chef des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. E. Biilmann auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus für das Interesse, welches er mir während meiner Arbeit gewidmet hat.

Die Spaltung von Chlor- und Bromessigsäure in alkoholischer Lösung

Von

Henry W. Cassel.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 5. 16.)

Von allen organischen Halogenverbindungen hat man, soweit die Untersuchungen ausgedehnt worden sind, noch keine gefunden, die gegen das Licht ganz unempfindlich sind. Qualitative Untersuchungen haben erwiesen, dass vor allem die aliphatischen Halogenverbindungen einer photolytischen Spaltung leicht unterliegen, wobei Halogenwasserstoff abgespalten wird. Je kürzer die Kohlenstoffkette ist, desto schwieriger wird das Halogen abgespalten, z. B. bei Äthylchlorid, wo das Halogen nach einer Beleuchtung von mehreren Stunden im Kohlenbogenlicht in keinem erwähnenswerten Grade abgespalten wird. In der aromatischen Reihe dagegen ist Halogen am Kern besonders fest gebunden, aber so bald das Halogen in die Seitenkette eintritt, kann ein starker Lichteffekt wahrgenommen werden. So ist z. B. Chlorbenzol äusserst lichtbeständig, dagegen wird das Brom in Bromacetophenon sehr leicht abgespalten. Mehrere Radikale im Kern scheinen auch nicht die Abspaltung von einem im Kern sitzenden Halogenatom zu erleichtern.

Aber um die photolytische Spaltung organischer Halogenverbindungen festzustellen, muss man ein derartiges Lösungsmittel wählen, das selbst in Wasser löslich ist. Hierbei können als Lösungsmittel nur Alkohol eventuell Aceton in Frage kommen. Da sich doch erwiesen hat, dass der Alkohol einen unregelmässigen und oft einen spezifischen Einfluss auf die Photolyse hat, habe ich zuerst auf den Vorschlag des Prof. H. von Euler hier ein paar besondere Fälle untersucht, namentlich die photochemische Spaltung der Chlor- und Bromessigsäure in alkoholischer Lösung. Diese Halogenverbindungen sind auch ein passen-

des Material, da sie ja wasserlöslich sind, wobei die reine Photolyse mit der Spaltung in alkoholischer Lösung verglichen werden kann.

Um indessen die Einwirkung des Lichtes für sich feststellen zu können, muss man zuerst die hydrolytische Spaltung im Dunkel untersuchen, und die Reaktion zwischen organischen Halogenverbindungen und Wasser oder Alkalien einerseits und anderseits Silbernitrat sind mehrere Male der Gegenstand eines eingehenden Studiums geworden. Grundlegende Untersuchungen auf diesem Gebiete sind von van 't Hoff[1]) und seinem Mitarbeiter Schwab gemacht worden, die u. a. die Reaktionsordnung und den Temperaturkoeffizienten bei der Spaltung der Monochloressigsäure in neutraler und alkalischer Lösung untersucht haben. Ältere Arbeiten sind von J. Wislicenus[2]), Hecht, Conrad und Brückner[3]), Meyer-Wildermann[4]) gemacht worden und haben den Zusammenhang zwischen Konstitution und Reaktionsfähigkeit der Halogene in organischen Molekülen behandelt.

Neuere Arbeiten auf diesem Gebiete sind von Euler[5]), G. Senter[6]) und Porter[6]) ausgeführt worden. Senter hat die Hydrolyse bei einer beträchtlichen Menge halogensubstituierten Fettsäuren sowohl in wässeriger als auch in alkoholischer Lösung, nebst der Einwirkung von Neutralsalzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit studiert. Die Einwirkung neutraler Salze ist auch von van 't Hoff, Euler bei der Chloressigsäure und B. Holmberg bei der Dibrombernsteinsäure[7]) untersucht worden, welcher einen besonderen Einfluss der Kationen findet, die er Kationenkatalyse nennt. Ausserdem sind eine grosse Menge theoretischer Spekulationen von Nef, Lobry de Bruyn und Steger[8]), nebst Burke, Donnan[9]) und Billmann[10]) aufgestellt worden. Im allgemeinen kann man jedoch sagen, dass diese Arbeiten viele stöchiometrische Regelmässigkeiten ergeben haben, aber bei der Aufklärung der verschiedenen Reaktionsphasen ist man in vielen Fällen noch nicht zu einem endgültigen Resultat gekommen.

---

[1]) Etudes de dynamique, Amsterdam 1884.

[2]) Ann. d. Chemie **212**, 239 (1882).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 274 (1891); **4**, 273 (1889).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 661 (1891).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2726 (1906).

[6]) Journ. Chem. Soc. **97**, 346 (1910); **99**, 95 (1911); **99**, 1049 (1911). Senter, siehe näheres die Literatur.

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147 (1912); **80**, 573 (1912).

[8]) Journ. Chem. Soc. **85**, 555 (1904).

[9]) Rec. Trav. Chem. des Pays-Pas **18**, 41, 311.

[10]) Ann. d. Chemie **388** (1912).

Was dagegen die rein photochemischen Untersuchungen betrifft, liegen keine anderen quantitativen Messungen vor als diejenigen, die Euler und Cassel[1]) gemacht haben, welche die reine Photolyse der Chlor- und Bromessigsäure untersucht haben, wobei auch festgestellt wurde, dass die Bromessigsäure gegen das Licht bedeutend unempfindlicher als die Chloressigsäure ist. Ausserdem hat Benrath[2]) einige elektrische Messungen über dieselbe Zerlegung ausgeführt durch die Messung der zunehmenden elektrischen Leitungsfähigkeit, die von der entstandenen Salzsäure nach der Formel:

$$CH_2Cl.COOH + H_2O = CH_2OH.COOH + HCl$$

bedingt wird.

In alkoholischer Lösung hingegen nimmt die photochemische Spaltung der Chlor- und Bromessigsäure einen ganz spezifischen Verlauf, indem gleichzeitig mit der Abspaltung von *HCl* bzw. *HBr* auch Acetaldehyd gebildet wird.

Eine ganze Reihe organischer Verbindungen reagieren mit Alkohol im Licht, indem Aldehyd und ein Reaktionsprodukt des Ausgangsmaterials entstehen. Die eingehendsten Untersuchungen auf diesem Gebiete sind von den beiden italienischen Forschern Ciamician und Silber gemacht worden. Diese Gruppe von Reaktionen, die man zu den Oxydations-Reduktionssynthesen rechnet, haben das Verhältnis gemeinsam, dass die eine Komponente des Reaktionsgemisches reduziert und die andere oxydiert wird, und dass die so gebildeten Stoffe sich entweder polymerisieren oder aneinander anlagern. Als typische Beispiele hierfür kann die Bildung von Acetopinakon und Aldehyd aus Acetophenon und Alkohol oder Alloxan, das mit Alkohol Alloxantin und Aldehyd gibt, genannt werden.

Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle wurde eine Bogenlampe mit vertikalen Kohlen verwendet. Der Durchmesser der Kathodenkohlen war 13 mm, derjenige der Anodenkohle 9 mm. Die Lampe brannte mit einer Stromstärke von 10 Amp., wobei die Spannung zu 65 Volt aufging. Unter diesen Bedingungen entsprach die Lichtstärke der Lampe etwa 1800 Normalkerzen. Da sich durch Vorversuche erwiesen hatte, dass eine Glasscheibe, 1 mm dick, die auf die Reaktion wirksamen Strahlen völlig absorbierte, wurde in Gefässen aus reinem durchsichtigem Quarz der Firma Heraeus gearbeitet. Das Volumen des Gefässes war etwas mehr als 9 ccm. Die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 371 (1913).
[2]) Lieb. Ann. **382**, 222 (1911).

flachen Vorder- und Hinterseiten hatten voneinander eine Entfernung von 3·5 mm. Die Entfernung zwischen dem Kohlenbogen und der Vorderseite des Gefässes war 10 cm. Hierbei hatte das Gefäss die Lage, die Fig. 1 zeigt.

Da gemäss photometrischen Messungen die Lichtstärke mit dem Winkel unter der Horizontalen durch den Bogen verändert wird, wurde das Gefäss senkrecht gegen eine Gerade durch den Bogen, die einen Winkel von 45° mit der Horizontalen bildet, gesetzt[1]). Weil bei dieser Entfernung eine beträchtliche Erwärmung eintritt, wurde mit fliessendem Wasser während der Beleuchtung gekühlt, so dass eine konstante Temperatur von 18° erhalten wurde. Zu den vielen Versuchsfehlern, welche im allgemeinen photochemischen Untersuchungen anhaften, kommen auch Variationen der Lichtstärke nebst dem Umstand, dass jede Messung einem besonderen Versuch entspricht, der natürlich einen Einfluss auf die Regelmässigkeit der erhaltenen Reihen hat. Das geringe Volumen des Gefässes gestattet kein wiederholtes Auspipettieren, was natürlich gemeinschaftliche Fehler der gesamten Versuche eliminieren würde.

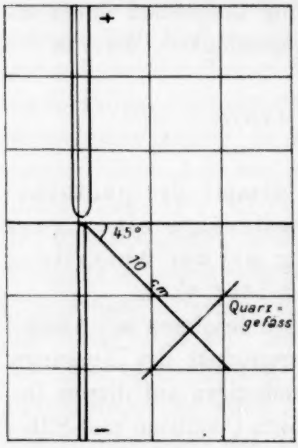


Fig. 1.

Versuche.

Die bei den Versuchen verwendeten Halogenpräparate waren von Kahlbaum als rein erhalten. Sie wurden in reinem ausgekochtem Wasser bzw. in Alkohol von verschiedenen Volumprozenten aufgelöst, woraus die übrigen Konzentrationen durch Verdünnung mit Wasser erhalten wurden. Der Reaktionsverlauf wurde durch Fällen mit Silbernitrat von den während bestimmten Zeiten belichteten (bzw. bei den Parallelversuchen erwärmten) und nicht erwärmten Lösungen verfolgt. Jedes Mal wurden 8 ccm herausgenommen. Das Halogensilber wurde in einem Platin-Goochtiegel (Neubauertiegel) gewogen. Bei den Parallelversuchen, die in schwachem diffusen Lichte (Tageslicht, das keinen Einfluss auf die Reaktion ausübte) angestellt wurden, erwärmte man die Lösung so schnell als möglich bis auf die Reaktionstemperatur 70°, die dann konstant erhalten wurde. Der Versuch wurde am Ende durch energisches Kühlen abgebrochen. Die bei den Belichtungen gebildeten

[1]) Plotnikow, Versuchstechnik, Leipzig 1912.

Acetaldehydmengen wurden titrimetrisch nach Ripper[1]) bestimmt und seine Methode wurde in der folgenden Weise ausgeführt.

Zu 8 ccm der belichteten Lösung wurden 20 ccm einer etwa $^1/_{10}$-norm. Natriumbisulfitlösung gefügt, wonach das Gemisch unter Umschütteln in einem Erlenmeyerkolben während 15 Minuten gelassen wurde. Das unverbrauchte Natriumbisulfit wurde mit Jod zurücktitriert. Die Jodlösung, die nach der Vorschrift von Ripper bereitet wurde, wurde mit Natriumthiosulfat hergestellt und war 0·1020-norm. Diese Lösung wurde die ganze Versuchszeit hindurch verwendet und hielt sich unverändert. 1 ccm Jodlösung entspricht 0·00224 g Acetaldehyd. Der Bisulfitgehalt wurde im Verhältnis zur Jodlösung vor jeder Titration bestimmt.

Der Schlusswert der Chlor- bzw. Bromspaltung wurde, um die Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten, aus dem Chlor- bzw. Bromgehalt der ursprünglichen Lösung berechnet. Die verwendeten Bezeichnungen sind folgende:

t = Zeit in Minuten ausgedrückt.
Konz. = Normalität der verwendeten Lösung.
% = Volumprozent Alkohol.
a = die aus der ursprünglichen Lösung berechnete totale Menge Halogensilber, in g ausgedrückt.
x = die nach der Zeit t durch Fällung mit Silbernitrat erhaltene Menge Halogensilber, in g ausgedrückt.
$K \cdot 10^{-6}$ = Geschwindigkeitskonstante für Reaktionen der ersten Ordnung.

Dunkelversuche.

Das Resultat wird in den folgenden Tabellen wiedergeben.

Tabelle 1.

Chloressigsäure.

Konzentration = 0·5. 50 ccm wurden analysiert. Temperatur = 70°.
a = 3·5835 g *AgCl*.

t	%	x	$a - x$	$K \cdot 10^{-6}$	Mittel
60	0	0·0098	3·5737	19	
120	0	0·0173	3·5662	17	17·3
180	0	0·0238	3·5597	16	
60	25	0·0050	3·5785	16	
120	25	0·0105	3·5730	13	13·3
180	25	0·0143	3·5692	11	
60	50	0·0045	3·5790	9·1	
120	50	0·0087	3·5748	8·6	8·6
180	50	0·0124	3·5711	8·1	
120	75	Opaleszenz mit Silbernitrat			

[1]) Monatsh. f. Chemie **21**, 1079 (1900).

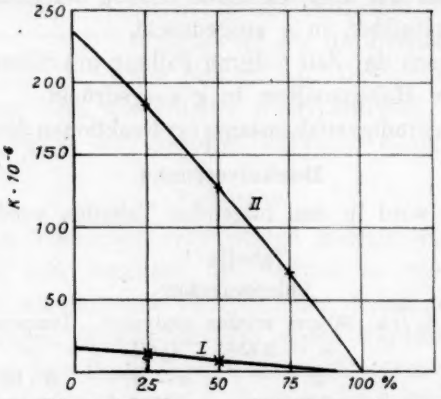
Tabelle 2.

Bromessigsäure.

Konzentration = 0·5. 10 ccm wurden analysiert. Temperatur = 70°.
$a = 0{\cdot}9390\,g\ AgBr.$

t	%	x	$a-x$	$K.10^{-6}$	Mittel
60	0	0·0300	0·9090	235	
120	0	0·0602	0·8788	239	236
180	0	0·0869	0·8521	234	
60	25	0·0238	0·9151	200	
120	25	0·0514	0·8876	203	191
180	25	0·0716	0·8674	180	
60	50	0·0170	0·9220	132	
120	50	0·0338	0·9052	132	130
180	50	0·0476	0·8914	126	
60	75	0·0106	0·9284	79	
120	75	0·0188	0·9202	73	73
180	75	0·0253	0·9137	66	
120	100	Schwache Opaleszenz mit $AgNO_3$			

Das Verhältnis zwischen der Alkoholkonzentration und den Reaktionskonstanten ist durch die Kurven in der Fig. 2 dargestellt.



I Chloressigsäure. *II* Bromessigsäure.

Fig. 2.

Besonders ist hier zu bemerken, dass kein Acetaldehyd gebildet wird. Hieraus geht hervor, dass der Alkohol auf die Versuche keinen anderen Einfluss hat, als dass die Geschwindigkeitskonstanten etwa proportional zu der zunehmenden Alkoholkonzentration sinken, oder dass der Alkohol auf die Dunkelreaktionen keinen chemischen Einfluss hat.

$$CH_2R\,.\,COOH + H_2O = CH_2OH\,.\,COOH + HR,$$

wo R Cl oder Br ist.

Ist das der Fall bei der reinen Hydrolyse, findet ein anderes Verhältnis bei der Reaktion zwischen der Chloressigsäure und dem Silbernitrat in alkoholischer Lösung statt. Hier findet Euler[1]), dass Verlauf und Geschwindigkeit der Reaktion nur unwesentlich geändert werden, wenn er anstatt des Wassers 45 % Alkohol als Lösungsmittel verwendet, was ja desto eigentümlicher ist, da der Alkohol in hohem Grade die Dissociationsverhältnisse ändert.

Lichtversuche.

Bei den Lichtversuchen dagegen nimmt die Reaktion einen spezifischen Verlauf. Bei den in beschriebener Weise gemachten Belichtungen wurden folgende Resultate erhalten.

Tabelle 3.

Chloressigsäure.

Konzentration = 0·5. 8 ccm wurden analysiert. Temperatur = 18°.
a = 0·5734 g *AgCl*.

t	%	x	$a-x$	$K \cdot 10^{-6}$	Mittel
60	0	0·0033	0·5701	41	
120	0	0·0066	0·5668	41	40·3
180	0	0·0092	0·5642	39	
60	25	0·0045	0·5689	57	
120	25	0·0088	0·5646	56	56·0
180	25	0·0131	0·5603	55	
60	50	0·0057	0·5677	72	
120	50	0·0110	0·5624	70	70·0
180	50	0·0161	0·5573	68	
60	75	0·0060	0·5674	76	
120	75	0·0110	0·5624	70	70·0
180	75	0·0154	0·5580	65	
60	100	0·0057	0·5677	72	
120	100	0·0111	0·5624	70	71·0
180	100	0·0168	0·5566	71	

Wie man aus der Tabelle ersieht, nehmen die Konstanten mit zunehmender Alkoholkonzentration zu, wonach die Geschwindigkeit konstant wird. Nach der Beleuchtung riecht die Lösung schwach nach Acetaldehyd. Noch deutlicher tritt dieses bei der Bromessigsäure hervor, weshalb ich diese Reaktion näher untersucht habe. Es galt dann zuerst das Verhältnis zwischen der zerlegten Säure und dem oxydierten Alkohol nachzuweisen und danach zu untersuchen, in welchem Masse

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2726 (1906).

Variationen der Bromessigsäure- bzw. Alkoholkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit ändert.

Einfluss der Alkoholkonzentration.

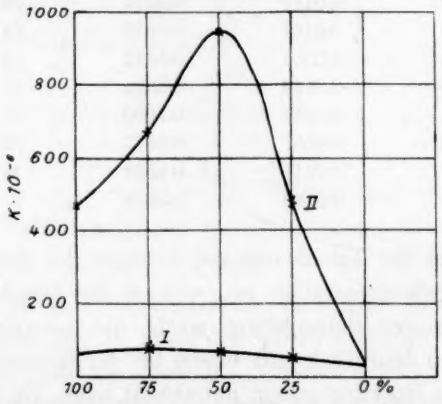
Tabelle 4.

Bromessigsäure.

Konzentration = 0·5. 8 ccm wurden analysiert. Temperatur = 18°.
$a = 0{\cdot}7512$ g $AgBr$.

t	%	x	$a-x$	$K \cdot 10^{-6}$	Mittel
60	0	0·0030	0·7482	29	
120	0	0·0054	0·7452	26	27
180	0	0·0080	0·7432	26	
60	25	0·0470	0·7042	468	
120	25	0·0915	0·6597	470	485
180	25	0·1450	0·6062	517	
60	50	0·0889	0·6623	911	
120	50	0·1801	0·5711	991	947
180	50	0·2424	0·5088	940	
60	75	0·0674	0·6838	680	
120	75	0·1246	0·6266	656	662
180	75	0·1778	0·5734	651	
60	100	0·0499	0·7013	497	
120	100	0·1075	0·6437	559	479
180	100	0·1103	0·6409	383	

In der Fig. 3, welche die Tabellen 3 und 4 graphisch darstellt, drückt die Abszissenachse die Alkoholkonzentration in Volumprozenten und die Ordinatenachse die Konstanten aus.



I Chloressigsäure. *II* Bromessigsäure.

Fig. 3.

Aus Fig. 3 geht hervor, dass die Geschwindigkeit der Zerlegung der Bromessigsäure mit der Alkoholkonzentration schnell zunimmt, um

bei 50 % Alkoholgehalt ein Maximum zu erreichen und nachher wieder abzunehmen, und wie die Tabelle 5 zeigt, findet eine recht gute Übereinstimmung zwischen der nach Rippers Methode gefundenen Acetaldehydmenge und der aus den gefundenen Bromwasserstoffmengen berechneten Menge Acetaldehyd statt. Diese Berechnung ist unter der Annahme ausgeführt, dass für jedes Mol Acetaldehyd, das gebildet wird, ein Mol Bromessigsäure ein Mol Bromwasserstoff abspaltet.

Tabelle 5.

t	Konzentration	%	0·1 mg $AgBr$	$CH.CHO$		
				gef.	Mittel	ber.
60	0·5	50	889	229	218	208
120	0·5	50	1801	397	409	421
180	0·5	50	2424	565	566	567
120	0·5	100	1075	240	245	251
180	0·5	100	1103	232	242	252
120	0·5	25	915	201	207	214
120	0·125	25	1507	314	332	353

Die Reaktion zwischen Bromessigsäure und Alkohol kann also nach folgender Formel aufgefasst werden:

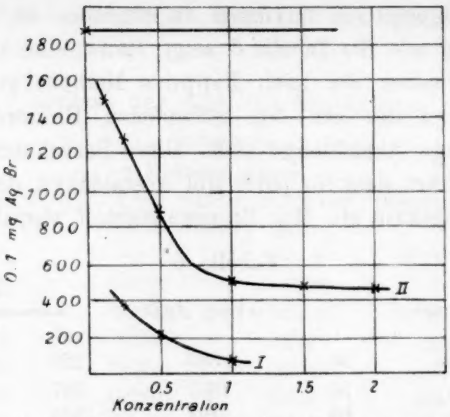
$$CH_2Br.COOH + C_2H_5OH = CH_3COOH + CH_3.CHO + HBr.$$

Der Einfluss der Bromessigsäurekonzentration.

In der Fig. 4 habe ich das Verhältnis zwischen der Konzentration der Bromessigsäure und den gebildeten Mengen $AgBr$ dargestellt, die für jedes Mal nach zweistündiger Beleuchtung bei 18° aus 8 ccm der Lösung in 25 % Alkohol gefällt werden konnten. Aus der Tabelle 5, die Fig. 4 graphisch darstellt, ergibt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit wenigstens innerhalb gewissen Grenzen (1—2-norm. Säure) von der Bromessigsäurekonzentration beinahe unabhängig ist. Danach steigt aber die Reaktionsgeschwindigkeit schnell, so dass eine 0·125-norm. Säure nach zwei Stunden beinahe völlig zerlegt worden ist. Der Schlusswert wird von der Linie 0·1878 g $AgBr$ repräsentiert. Der Verlauf ist der bei den photochemischen Reaktionen gewöhnliche.

Tabelle 6.

t	Konzentration	%	0·1 mg $AgBr$
120	2·0	25	435
120	1·5	25	481
120	1·0	25	500
120	0·5	25	915
120	0·25	25	1295
120	0·125	25	1507



I *Na*-Bromacetat. *II* Bromessigsäure.

Fig. 4.

Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei kleineren Konzentrationen beruht nicht auf einer gesteigerten Dissociation der Bromessigsäure, was dadurch bewiesen wird, dass die Zerlegungsgeschwindigkeit des Natriumsalzes, das ja mehr als die Säure dissociiert ist, mit Alkohol im Licht kleiner als bei der reinen Säure ist, wie aus der Tabelle 7 hervorgeht.

Tabelle 7.

t	Konzentration	%	0·1 mg *AgBr*
120	1·0	25	59
120	0·5	25	219
120	0·25	25	371

Die Tabelle 7 ist in der Fig. 4 graphisch dargestellt. Dass es bei den Dunkelreaktionen nichts Entsprechendes gibt, geht daraus hervor, dass z. B. Silbernitrat mit Natriumchloracetat leichter als mit der entsprechenden Säure reagiert, also dass das Chloressigsäureion sein Chlor leichter als das undissociierte Chloressigsäuremolekül abgibt.

Wie erwähnt, ist die Reaktion zwischen der Bromessigsäure und Alkohol in einem äusserst hohen Grade von der Wellenlänge der auffallenden Strahlen abhängig. Diese Eigenschaft hat die Reaktion also gemeinschaftlich mit der reinen Photolyse der Chlor- und Bromessigsäure[1]), welche wie bekannt nur unter der Einwirkung der kürzesten ultravioletten Strahlen der Quecksilberlampe gespalten werden, und es hat sich erwiesen, dass die auf die untersuchte Reaktion wirksamen Strahlen in demselben Strahlungsgebiet liegen. Unter Beibehaltung von

[1]) Euler u. Cassel, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 376 (1913).

allen Versuchsbedingungen wurde zwischen dem Beleuchtungsgefäss und der Lampe eine planparallele Glasscheibe hereingeschoben, ohne dass man irgend einen photochemischen Effekt messen konnte.

Aber auch für Strahlen von einer kürzeren Wellenlänge als 350 $\mu\mu$, die das Glas absorbiert aber das Uviolglas durchlässt, ist die Reaktion unempfindlich. Das zeigt ein Versuch, als eine Scheibe aus Uviolglas von Schott und Gen. vor das belichtete Gefäss gesetzt wurde. Nach zwei Stunden war noch kein Brom abgespalten worden. Also müssen, weil das Uviolglas ultraviolette Strahlen von Wellenlängen bis zu 250 $\mu\mu$ durchlässt, die bei dieser Zerlegung wirksamen Strahlen noch kürzere Wellenlängen besitzen.

Der Einfluss der Reaktionszeit.

Jedes Mal wurde eine 0·5-norm. Lösung aus Bromessigsäure in 50% Äthylalkohol belichtet. Die Temperatur war die gewöhnliche 18°. Das Resultat wird in der Tabelle 8 wiedergegeben. In der vierten Vertikalreihe ist die Anzahl Gramm Bromsilber angegeben, die aus 8 ccm der Lösung nach der Belichtung gefällt werden konnte. In der Fig. 5 ist die Tabelle graphisch wiedergegeben. Längs der Abszissenachse ist die Zeit aufgetragen, längs der Ordinatenachse die Anzahl Gramm *AgBr*, die nach der Belichtung gefällt werden.

Tabelle 8.

t	Konzentration	%	0·1 mg *AgBr*
60	0·5	50	889
120	0·5	50	1801
180	0·5	50	2424
300	0·5	50	4242
420	0·5	50	5154
600	0·5	50	6053
720	0·5	50	6506

Aus der Kurve geht hervor, dass die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Reaktion am grössten ist, um danach allmählich abzunehmen, je nachdem die Zerlegung der Bromessigsäure fortschreitet. Die *AgBr*-Menge, die aus 8 ccm der Lösung bei vollständiger Zerlegung gefällt werden kann, ist in der Figur von einer zur Abszissenachse parallelen Geraden markiert.

Dass nicht nur Chlor- und Bromessigsäure von Alkohol in Licht beeinflusst werden, ergibt sich aus einigen Versuchen, die mit 1-Chlor- und 1-Brombernsteinsäure gemacht worden sind. Auch diese spalten

Chlor- bzw. Bromwasserstoff unter Bildung von Acetaldehyd ab. Zur Verwendung kamen 0·2-norm. Lösungen, teils in Wasser, teils in 50 %

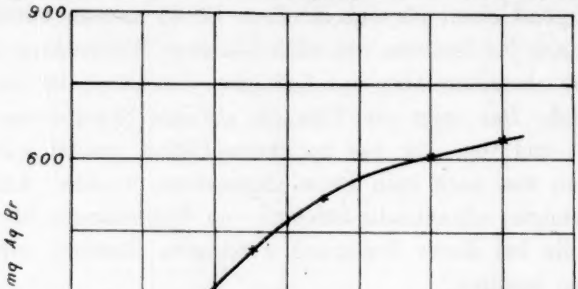


Fig. 5.

Alkohol. Mit Beibehaltung derselben Versuchsbedingungen und Analyseweisen, wie bei der Chlor- und Bromessigsäure, wurden folgende Resultate erhalten. Die Lösungen blieben im Dunkel unverändert.

Tabelle 9.

1-Chlorbernsteinsäure.

$a = 0{\cdot}2293$ g *AgCl*.

t	%	x	$a - x$	$K \cdot 10^{-6}$	Mittel
60	0	0·0021	0·2272	68	
120	0	0·0040	0·2253	64	63·6
180	0	0·0056	0·2237	59	
60	50	0·0047	0·2246	151	
120	50	0·0099	0·2194	160	155·0
180	50	0·0142	0·2151	154	

Tabelle 10.

1-Brombernsteinsäure.

$a = 0{\cdot}3004$ g *AgBr*.

t	%	x	$a - x$	$K \cdot 10^{-6}$	Mittel
60	0	0·0036	0·2968	89	
120	0	0·0070	0·2934	86	84·6
180	0	0·0096	0·2908	79	
60	50	0·0106	0·2898	262	
120	50	0·0196	0·2808	261	258·0
180	50	0·0295	0·2708	250	

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass ein Zusatz von Alkohol die Geschwindigkeit der Halogenabspaltung im Licht beträchtlich vermehrt, und ausserdem dass Bromverbindungen mit Alkohol leichter als die entsprechenden Chlorverbindungen reagieren. Eine andere Sache, die sich aus den Tabellen auch ergibt, ist, dass in den wässerigen Lösungen Bromwasserstoff leichter als Chlorwasserstoff abgespalten wird. Dieses Verhältnis, dass das Halogen in Bromverbindungen am Kohlenstoff beträchtlich weniger fest gebunden ist, als in den entsprechenden Chlorverbindungen, ist bei Dunkelreaktionen allgemein. Bromverbindungen werden deshalb schon bei niedriger Temperatur gespalten. Den ultravioletten Strahlen gegenüber scheint dagegen eine solche allgemeine Regel nicht zu bestehen. Also fanden Euler und Cassel[1]) bei der reinen photolytischen Spaltung der Chlor- und Bromessigsäure, dass die Bromverbindung gegen Licht viel unempfindlicher als die Chloressigsäure ist, was aus den folgenden Ziffern hervorgeht.

Tabelle 11.

Temperatur 27°.

Konzentration der Bromessigsäure	Belichtungsdauer in Minuten	*AgBr* 0·1 mg	Reaktionskonstante $K \cdot 10^{-6}$
1·0-norm.	120	52	10
1·0 „	180	78	10
2·0 „	120	55	5
2·0 „	180	82	5

Tabelle 12.

Konzentration der Chloressigsäure	Belichtungsdauer in Minuten	*AgCl* 0·1 mg	Reaktionskonstante $K \cdot 10^{-6}$
1·0-norm.	120	116	28
1·0 „	180	174	28
2·0 „	120	127	17
2·0 „	180	190	16

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion zwischen der Bromessigsäure und Alkohol ist näher untersucht worden, und die Zerlegung verläuft gemäss folgender Formel:

$$CH_2Br \cdot COOH + C_2H_5OH = CH_3 \cdot COOH + CH_3 \cdot CHO + HBr.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 371 (1913).

Übereinstimmung zwischen den gebildeten Mengen von Acetaldehyd und Bromwasserstoff ist konstatiert worden. Die Reaktion ist nur empfindlich gegen ultraviolette Strahlen von kürzeren Wellenlängen als 250 $\mu\mu$.

2. Bei den hier untersuchten Reaktionen hat sich ergeben, dass die Bromverbindungen mit Alkohol leichter als die entsprechenden Chlorverbindungen sowohl in Licht als im Dunkeln gespalten werden.

3. Wässerige Lösungen der 1-Brombernsteinsäure spalten das Halogen leichter ab als die entsprechenden Lösungen der 1-Chlorbernsteinsäure in Licht, im Gegensatz zur Bromessigsäure, bei welcher die reine Photolyse weniger schnell als bei der Chloressigsäure geht.

Bücherschau.

Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung von F. Henning. Mit 41 Abbildungen. IX + 297 Seiten. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1915. Preis geh. M. 9.—, geb. M. 10.—.

Vor Jahr und Tag hat der Berichterstatter gelegentlich der Anzeige des Werkes von Le Chatelier und seiner amerikanischen Bearbeitung den Wunsch ausgesprochen, es möchten die sehr reichen und tiefgehenden Erfahrungen über das Problem der Temperaturmessung, welche sich in der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg angesammelt haben, in ähnlicher Weise wissenschaftlich dargestellt werden. Der Wunsch ist lange unerfüllt geblieben, findet sich aber endlich in dem vorliegenden Werke befriedigt, und zwar, wie das bei der nahen Beziehung des Verfassers zur Reichsanstalt und bei der Sorgfalt, mit welcher diese die Publikationen ihrer Mitglieder überwacht, von vornherein zu erwarten war, in durchaus zufriedenstellender Weise. Demgemäss ist es in Zukunft möglich, in allen einzelnen Arbeiten, bei denen auf die grundlegende Aufgabe der Temperaturmessung Bezug zu nehmen ist, auf das vorliegende Werk als das hinzuweisen, welches den wissenschaftlichen Zustand der Angelegenheit bis etwa zum Jahre 1914 in völlig zureichender Darstellung der Allgemeinheit zur Kenntnis bringt. *W. O.*

Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager von E. Jänecke. Die Wissenschaft. Einzeldarstellungen aus der Naturwissenschaft und der Technik. Bd. 59. VII + 109 Seiten. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1915. Preis geh. M. 4.—, in Leinw. M. 4.50.

Die berühmten Forschungen van 't Hoffs, welche diesen ausgezeichneten Meister durch sein halbes Leben beschäftigt hatten, sind kurz vor seinem beklagenswert frühen Tode insofern zu einem Abschluss gekommen, als die wichtigsten rein chemischen Verhältnisse, die als Grundlage für jede Theorie der deutschen Kalisalzlager zu dienen haben, experimentell und messend festgestellt worden sind. Darüber hinaus bestand aber noch die weitere Aufgabe, die tatsächlichen Erscheinungen an den Salzlagern auf Grund der im allgemeinen feststehenden theoretischen Hauptlinien und der besonderen Eigenschaften sämtlicher in Betracht kommenden Stoffe zusammenhängend und restlos zu erklären. Mit dieser Aufgabe hat sich der Verfasser des vorliegenden Werkes beschäftigt und hat sie, wie wohl ausgesprochen werden darf, im wesentlichen gelöst.

So liegt eine Schrift vor, welche jenen besonderen Besitz Deutschlands, welcher ihm einen bestimmten wirtschaftlichen Vorzug der ganzen übrigen Welt gegenüber gewährleistet (und der staatlich gesichert werden sollte) nun auch wissenschaftlich in befriedigender Weise erfasst, so dass man die Hauptsachen als erledigt und nur noch Einzelfragen als eingehenderer Bearbeitung bedürftig ansehen kann. *W. O.*

Physikalische Chemie und Patentrecht von V. Samter. Aus dem Nachlass herausgegeben und eingeleitet von Prof. Dr. H. Grossmann. Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz, Breslau. Band XXI. 17 Seiten. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1915. Preis M. 1.50.

Der bekannte Streit über den Elektrizitätsdiebstahl hatte bereits vor mehr als einem Jahrzehnt gezeigt, in welcher entscheidenden Weise die Fragen des praktischen Rechtes durch methodische und begriffliche Gedankenbildungen im Gebiete der Naturwissenschaft beeinflusst werden können. Der experimentelle Forscher, der sich in sein Sondergebiet vertieft hat, kann nur zu leicht auf den Gedanken geraten, die Säuberung und Ordnung der fundamentalen Begriffe seiner Wissenschaft gehe ihm nichts an, da er seine Arbeit auch ohne diese Vorbereitung ohne Schwierigkeiten auszuführen imstande ist. Diesem zeigen gerade solche Fälle, wo weitreichende und einschneidende Entscheidungen gefällt werden müssen, welche praktische Bedeutung die Ausarbeitung und Klarstellung fundamentaler Begriffe annehmen kann.

Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit ähnlichen Problemen, wie sie im Gebiete des Patentwesens erscheinen können. Durch eine bereits an anderer Stelle gekennzeichnete Verschiebung des ursprünglichen Patentbegriffes ist zurzeit das individualistische Interesse des Erfinders an dem wirtschaftlichen Erfolg seines Erfindungsgedankens zum massgebenden Prinzip für die Handhabung des Patentrechtes geworden, und die ursprüngliche Idee, den Patentschutz nur als Entgelt für die Mitteilung der Erfindung zu allgemeiner Anwendung zu gewähren, ist vollständig in den Hintergrund getreten. Hierdurch entstehen tiefgreifende und weitreichende Unzulänglichkeiten und Schwierigkeiten, von denen die vom Verfasser in der vorliegenden Schrift erörterten ein charakteristisches Beispiel liefern.

Das vorliegende Schriftchen ist nach dem Heldentode des Verfassers, der zu den vielen Opfern des gegenwärtigen Weltkrieges gehört, durch H. Grossmann herausgegeben worden. Es muss infolgedessen nicht als ein abgerundetes und fertiggedachtes Werk, sondern als eine Anregung zu weiterer Arbeit aufgefasst werden. In solchem Sinne wird es seine Aufgabe trefflich erfüllen. *W. O.*

Die chemische Industrie und der Krieg von Dr. A. Binz. Ein Kapitel aus der Weltmachtstellung deutscher Wissenschaft. (Politische Flugschriften, herausgegeben von F. Jäckh.) 29 Seiten. Stuttgart-Berlin, Deutsche Verlags-Anstalt. Preis M. —.50.

Das vorliegende Werkchen enthält mancherlei Lehrreiches und veranschaulicht in deutlichster Weise die entscheidende Rolle, welche gerade die Chemie in dem gegenwärtigen Weltkrieg spielt, da auf ihrer Beherrschung durch das deutsche Volk für dieses die Möglichkeit beruht, sich der ganzen Welt mit Erfolg zu erwehren. Es kann aber naturgemäss nur ziemlich allgemein gehaltene Hindeutungen bringen und muss aus naheliegenden Gründen in bezug auf einige der allerwichtigsten Gebiete vollständiges Schweigen beobachten. Die eigentliche Geschichte dieser Angelegenheit wird demgemäss erst nach dem Kriege und voraussichtlich ziemlich geraume Zeit hernach geschrieben werden können. Inzwischen mag das vorliegende Schriftchen als Abschlagszahlung dienen. *W. O.*